Postverlagsort Dresden

BAND 87 APRIL 1939 HEFT 1

UNIVERSITY OF HAWAII

MAY 23 1939

LIBRARY

KOLLOID ZEITSCHRIFT

ZEITSCHRIFT FÜR WISSENSCHAFTLICHE UND TECHNISCHE KOLLOIDCHEMIE

Organ für das Gesamtgebiet der reinen und angewandten Kolloidchemie und für die Veröffentlichungen der **Kolloid-Gesellschaft** / Unter Mitwirkung zahlreicher Fachgelehrter und Praktiker herausgegeben von

WOLFGANG OSTWALD
(UNIVERSITÄT LEIPZIG)

REFERATENTEIL UNTER DER REDAKTION VON Dr. Dr. **R. E. LIESEGANG**, FRANKFURT A. M.
PATENTTEIL UNTER DER REDAKTION VON DIPL.-ING. Dr. Dr. **J. REITSTÖTTER**, BERLIN

INHALT

Weygand, C. (Leipzig), Hans Stobbe zum Gedenken 1

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Kiel.

Kuhn, W. (Kiel), Molekülkonstellation und Kristallitorientierung als Ursachen kautschukähnlicher Elastizität (mit 4 Abb.) . 3

Aus dem Radiologischen Institut der Kgl. Universität Budapest.

Imre, L. (Budapest), Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. I. 12

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Münster (Westf.) und Rostock.

Hofmann, U., und **K. Giese** (Rostock), Über den Kationenaustausch an Tonmineralien (mit 1 Abb.) 21

Aus dem Physikalischen Institut der kaiserlichen Universität zu Osaka.

Oka, S. (Osaka), Zur Theorie der Doppelbrechung bei nicht-kugelförmigen Kolloiden im Ultraschallfelde (mit 4 Abb.) . 37

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Tschechischen Technischen Hochschule in Prag.

Daneš, Wl. Z. (Prag), Die Abhängigkeit der Strömung von Benzopurpurinsolen von den Kapillardimensionen (mit 8 Abb.) . . 43

Aus dem Institut für Kolloid-Forschung, Frankfurt a. M.

Liesegang, R. E. (Frankfurt a. M.), Spiralenbildung bei Niederschlägen in Gallerten (mit 3 Abb.) 57

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam.

Merckel, J. H. C., und **P. W. Haayman** (Amsterdam), Der Einfluß von Salzen auf den Schmelzpunkt von Gelatinegelen (mit 3 Abb.) 59

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Kanamaru, K., T. Kobayasi und **M. Seki** (Tokio), Über die lyophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate. V. Über die Abhängigkeit der Grenzflächenladungszahl der Viskose von ihrem Alter (mit 9 Abb.) 62

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Takada, T., und **K. Kanamaru** (Tokio), Elektrokinetische Untersuchungen über Naturseide, I. Die Veränderung des ζ-Potentials während des Entbastens der Seide mit Wasser und ihre Beziehung zu den hygroskopischen bzw. färberischen Eigenschaften der Seide (mit 5 Abb.) . . 68

Aus dem Chem. Institut der Stanford University, California, USA.

Mc Bain, J. W., und **Ts-Ming Woo** (California, USA.), Der Einfluß von Silikaten auf die Wirksamkeit verdünnter, wässeriger Waschmittel zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe 74

Fortsetzung umstehend.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

WISSENSCHAFTLICHE
UND TECHNISCHE SAMMELREFERATE

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Kochendörfer, A. (Stuttgart), Neue Fragestellungen und Ergebnisse der Metallkunde (mit 7 Abb.) 78

Referate:

I. Grenzschichtforschung 87
II. Film- und Fadenforschung 87
III. Kolloidforschung 88
IV. Methoden, Apparate und Analyse . 89
V. Mineralogie und Agrikulturchemie . 89
VI. Biochemie und Medizin 90
VII. Technische Kolloidforschung 93

Bücherbesprechungen:

Treadwell, W. D., Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse 100
Thompson, S. P., Höhere Mathematik — und doch verständlich, 4. Auflage 101
Haurowitz, F., Fortschritte der Biochemie, III. Teil (1931—1938). (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Band 49.) 101
Zechmeister, L., Fortschritte der Chemie organischer Stoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. 1. Band 102
Seitz, F., Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung, 2. Teil 102
Klemm, W., Anorganische Chemie, 2. verbesserte Auflage 102
Schwalbe, C. G., Die Chemie der Zellulose, 1. Hälfte, 1. Abteilung, 2. Auflage . . . 102
Hägglund, E., Holzchemie, 2. Auflage . . 103
Schams, K., Textilchemie und -physik, Bd. IV 103
Lewis, B., und G. von Elbe, Combustion, Flames and Explosions of Gases 104
Heiss, R., Die Aufgaben der Kältetechnik in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln, Band A 104

Patent-Teil

Waeser, B., Neuere Patente über anorganische Pflanzenschutzmittel 105

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Zeitschrift“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Ostwald, Wo., Elektrolytadsorption und Aktivitätskoeffizient. I. Die Adsorption von Säuren auf Kohle.
Kanamaru, K., Über den Alterungsvorgang von Nitrozellulose in verschiedenen Medien.
Lachs, H., J. Kronman und I. Żurawicki, Über die Heterogenität verschiedener Zelluseарten, III.
Sata, N., Über die Wirkung von Ultraschallwellen auf die Kolloiderscheinungen. VI. Mitteilung: Über den Einfluß von Ultraschall auf das Drehungsvermögen von hochmolekularen Substanzen kolloider Natur. 1. Versuche an Gelatinelösungen.
Schnurmann, R., Zur Ermittlung der Porenweite keramischer Filter und von Glasfiltern durch die Systeme Luft/Flüssigkeit und Flüssigkeit/Flüssigkeit.
Kludzynski, L., und W. Klemm, Beiträge zur Kenntnis der Mineralgerbung, insbesondere der Kobaltgerbung.
Haevecker, H., Kolloidchemie des Mehles, Teiges und Brotes.
Donnelly, J. L., Über die Rolle des Wassers in der Metabolie der Glukose.
van Hook, A., Übersättigung und Bildung von Liesegang'schen Ringen, III.
Svensson, H., Direkte photographische Aufnahme von Elektrophorese-Diagrammen.
Polson, A., Untersuchungen über die Diffusionskonstanten der Proteine.
Gold, O., und E. Guth, Untersuchungen über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen. 9. Zur Theorie der Viskosität von Kugel- und Ellipsoidsuspensionen.
Rădulescu, Dan, und Fluor Rădulescu, Über die Eigenschaften paucimolekularer Flüssigkeitsschichten.
Rădulescu, Fluor, und Dan Rădulescu, Parachor, Desorptionsisotherme und Molekularradius.
Krczil, F., Herstellung und Anwendung aktiver Stoffe.

Die nächsten Hefte der **„Kolloid-Beihefte“** werden u. a. folgende Arbeiten enthalten:

Balarew, D., Der disperse Bau der festen Systeme und deren Verunreinigung, I u. II.
Löbering, J., Die kinetische Erforschung der Hochpolymeren.

Die „Kolloid-Zeitschrift“ erscheint monatlich. Jedes Heft ist etwa 6—8 Bogen stark: 25 Bogen = 400 Seiten (einschl. Inhaltsverzeichnis und ausführlichem Autoren- und Sachregister) bilden einen Band. Preis des Bandes RM 20.—. Im Jahre erscheinen 4 Bände. — Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die „Kolloid-Zeitschrift“ zum Vorzugspreis mit 20% Ermäßigung. — Die „Kolloid-Zeitschrift“ ist durch alle Buchhandlungen, Postanstalten des In- und Auslandes, sowie direkt vom Verlag zu beziehen.

Alle geschäftlichen Mitteilungen, Zahlungen, Anzeigen usw. direkt an den Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32, erbeten.

Zahlungen für den Verlag Theodor Steinkopff, Dresden, können auf nachstehende Konten geleistet werden: Bankkonten: Allgemeine Deutsche Creditanstalt Dresden, Depositenkasse B — Reichsbank-Girokonto Dresden Nr. 7245 — Rumänische Kreditbank, Bukarest — Deutsche Bank, Filiale Istanbul.
Postscheckkonten: Dresden 17417, Wien 156672, Belgrad 68151, Budapest 13175, Prag 500770, Riga 4684, Warschau 194317, Zürich VIII 25401.

Alle redaktionellen Zuschriften, Beiträge usw. sind an den Schriftleiter Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, zu richten. — Es wird als selbstverständlich vorausgesetzt, daß die der Schriftleitung eingesandten Manuskripte nicht bereits anderweitig veröffentlichte Resultate behandeln.

Autoren von Originalarbeiten erhalten 75 Sonderdrucke kostenlos. Weitere Exemplare werden nur auf besonderen Wunsch und gegen Berechnung geliefert.
Die Herren Autoren werden gebeten, ihre Arbeiten in möglichst gedrängter Kürze abzuschließen. Der Verlag behält sich das ausschließliche Recht der Vervielfältigung und Verbreitung der in dieser Zeitschrift erscheinenden Originalarbeiten während der gesetzlichen Frist vor.

KOLLOID-ZEITSCHRIFT

87. Band April 1939 Heft 1

Hans Stobbe zum Gedenken.

Von C. Weygand (Leipzig). (Eingegangen am 16. Januar 1939)

Das Leben von Hans Stobbe, der am 3. August 1938 im Alter von 78 Jahren verschieden ist, war in seinem Ablauf vom Anfang bis zum Ende beispielhaft für eine wissenschaftliche Gründerzeit, von deren in einer beispiellos ungestörten Epoche angesammeltem Kapital wir heute noch immer Nutzen ziehen, indem wir es wirtschaftlich mobilisieren. Stobbes wissenschaftliche vita activa, seine Lern-, Lehr- und Forschertätigkeit, liegt in ihrem entscheidenden Teil zwischen den Kriegen von 1870/71 und 1914/18. Den ersten hat er nur als Kind erlebt, am letzteren nicht als Kombattant, wohl aber noch als Landwehrhauptmann im stellvertretenden Generalkommando des XIX. AK. teilgenommen. Damals ist er — sonst ein stilles und gewissenhaftes Mitglied wohl aller der nationalen, wohltätigen und natürlich aller der wissenschaftlichen Vereinigungen seiner Hochschulstadt, die auf ihn Anspruch erheben konnten — einmal aktiv in der Öffentlichkeit hervorgetreten, als Organisator der Flüchtingshilfe für vom russischen Einfall vertriebene Ostlanddeutsche, seine engeren Landsleute. Kurz bevor nach 24 Jahren sich wieder ein Flüchtlingsstrom aus den Sudetenländern ins Reich ergoß, hatte er die Augen geschlossen.

Sonst war sein Leben ohne andere Einschnitte vergangen, als die, welche seiner Laufbahn eigentümlich sind. Es ist schon mehrfach geschildert worden[1]), wie er nach glücklicher Jugend, nach Schulzeit und Heeresdienst, nach in Muße und ohne Enge verbrachten Studienjahren, in Johannes Wislicenus den gütigen Menschenkenner fand, der seinem Leben die Richtung gab, indem er den immer noch zwischen naturwissenschaftlichen und kunsthistorischen Neigungen schwankenden für die organische Chemie begeisterte. Was nun noch folgt, der Aufstieg an der einen Leipziger Hochschule, vom Assistenten, vom Dozenten und Titularprofessor zum planmäßigen Professor, zum Abteilungsvorstand, zum ordentlichen Honorarprofessor, zur repräsentativen Persönlichkeit, zum Mitglied der Akademien, bis zum schönen Ausklang in der Klause des hochverehrten Emeritus, der Redaktion von Poggendorfs literarisch-biographischem Handwörterbuch der Naturwissenschaften, bleibt in der gleichen einfachen Linie und erfüllt nur noch das Gesetz, nach dem er angetreten war.

Insofern war er einer unter vielen seinesgleichen. Menschlich freier und im Eigensinn philosophisch-weiser als der oder jener, gütiger und vom Schicksal begünstigter als mancher andere, dem wie ihm der letzte äußere Erfolg, die volle Selbstständigkeit als Institutsleiter versagt blieb.

Was ihn kennzeichnet, ihn zur historischen Figur macht und künftig, wenn die Geschichte von Deutschlands wirtschaftlicher Erneuerung geschrieben wird, unter die Pioniere der Kunststoffchemie einreihen lassen muß, das ist ganz in seinem Forschertum begründet.

So wie er in seinen wissenschaftlichen Anfängen ganz Wislicenus-Schüler ist, so ist er in dem Augenblick ganz er selbst, wo ihm die Augen aufgehen für seine, die organische Chemie im Licht. Von nun an drängen sich ihm die Probleme ungesucht an: Farbe und Konstitution, Phototropie, Polymorphie und — Polymerisation, das sind die Stichworte für seine und seiner Schüler künftige Arbeit. Man sieht, es waren nicht Dinge, die an der großen Heerstraße des schnellen Erfolges lagen, zum mindesten nicht für einen „Organiker" wie Stobbe, dem nie an der Theorie, sondern immer zuerst am Wunder der stofflichen Welt gelegen war. Hier im organischen Fach galt Synthese und Konstitutionsaufklärung noch alles. Es ist eine nachdenkliche Frage, was wohl aus einem Mann wie A. Hantzsch geworden wäre, der ihm in manchem doch verwandt ist, hätte dieser nicht seinen Ruf mit den Synthesen des Pyridins und des Thiazols schon begründet gehabt, ehe er die Problematik seines eigenen Forscherlebens entdeckte.

Das Studium der chemischen Wirkungen des Lichts auf ungesättigte Kohlenstoffverbindungen hat Stobbe die schönste Frucht seiner Lebensarbeit bescheert, die Erkenntnis der Natur des Metastyrols. Man muß sich erinnern, daß damals, um das Jahr 1910, die Kolloidik noch

[1]) Z. B. G. Reddelien, Z. angew. Chem. **43**, 599 (1930); C. Weygand, Ber. Dtsch. chem. Ges. **71**, A, 188 (1938).

in ihren Anfängen war, daß die aus diesem Forschungsgebiet erwachsenen Vorstellungen vom Bau komplexer Phasen sich keineswegs durchgesetzt hatten, um seine Leistung zunächst einmal von dieser Seite her zu würdigen.

Was war der Erfahrungsbestand? Ein ungesättigter Kohlenwasserstoff, der einfachste fettaromatische, im monomeren Zustand durchaus nicht besonders merkwürdig, geht unaufhaltsam vom dünnflüssigen in ein zähes und immer zäheres Öl über, wird formbeständig und läßt sich schließlich als hartes Glas im Mörser pulvern. Gewiß, daß dies ein Polymerisationsvorgang ist, das war nicht neu. Wie aber der Polymerisationsvorgang zu verstehen wäre, um aus ihm die mechanischen Eigenschaften zu begreifen, für diese Frage gab es kaum Ansätze zur Beantwortung. Stobbe muß intuitiv verstanden haben, daß die Styrolpolymerisate nur als komplexe Gebilde zu deuten sind, was formal heißt, daß der Index n im Symbol $(C_6H_5 \cdot CH : CH_2)_n$ nicht eine einzelne Zahl repräsentiert, daß also von einem bestimmten, einheitlichen Polymerisationsgrad nicht zu reden ist. Vor zehn Jahren hatte Lemoine[2]) gefunden, daß Metastyrol in monomerem Styrol beliebig löslich ist, aber erst Stobbe und Posniak[3]) wird deutlich, wie dieser Lösungsvorgang zu Produkten von den gleichen mechanischen Eigenschaften führt, die an den Direkt-polymerisaten zu finden sind. Die Bedeutung dieses Befunds für die Kolloidik hat Wo. Ostwald[4]) schon in der Dissertation von G. Posniak [Leipzig 1910] erkannt. Er rechnet die Polystyrole unter die Isokolloide oder Isodispersoide, „in denen disperse Phase und Dispersionsmittel identische, analytische, chemische Zusammensetzung haben".

Wenn also von einem einheitlichen Molekulargewicht der Polystyrole nicht die Rede mehr sein konnte, so war doch nach solchen Eigenschaften dieser Substanzen Ausschau zu halten, welche mit dem Polymerisationsvorgang eng verknüpft sind und Rückschlüsse erlauben. Daß Stobbe in dieser Lage, während Staudinger gleichzeitig an den Ketenen zuerst auf Polymerisationsprobleme stieß, die Viskosität als Maß für die Polymerisationsstufe in die Forschung einführte, ist ein reizvolles Zusammentreffen.

[2]) Lemoine, C. R. Acad. Sci. **125**, 530 (1897); **129**, 719 (1899).

[3]) Stobbe und Posniak, Liebigs Ann. **371**, 286 (1909).

[4]) Wo. Ostwald, Grundriß der Kolloidchemie (Dresden 1911), 128ff.

Indessen, Stobbe ging noch von einer ganz anderen Seite her an das Problem heran. Er war ja unter anderem Photochemiker, und so war es die Lichtpolymerisation in ihrem Zusammenhang mit der Dunkel- und der Wärmepolymerisation, die ihn besonders fesselte. Mit der ganzen klassisch-peinlichen Sorgfalt des Wislicenus-Schülers, aber mit freiem Blick für die neuen Möglichkeiten der eben fruchtbar gewordenen physikalischen Methodik, stellt er vor allem zweierlei fest: Einmal, daß Licht- und Dunkelpolymerisation zu den gleichen Produkten führen, außerdem aber, daß belichtetes Styrol sich im Dunklen schneller fortpolymerisiert als unbelichtetes.

Damit hat er diejenige Eigenschaft solcher Vorgänge klar erkannt, welche im Fortgang der Polymerisationsforschungen namentlich für die Praxis entscheidend wird, ihre autokatalytische Natur, deren Wirken bis heute im erwünschten wie im unerwünschten Sinne wichtig geblieben ist, und deren planmäßige Beherrschung die besten Köpfe beschäftigt.

Der Betrachter steht hier vor der bedeutsamen Frage, warum Stobbe von der mit diesen grundlegenden Ergebnissen errungenen Position aus nicht auf dem so glänzend begonnenen Wege weiter geschritten ist und die materielle wie die wissenschaftliche Ausbeutung des neuen Landes anderen überlassen hat. War die Zeit nicht reif? Waren seine Kräfte nicht ausreichend? Sah er nicht, was er in den Händen hatte?

Keine dieser Erklärungen trifft zu. Die Zeit war reif genug, denn schon tauchte das Problem der Kautschuksynthese deutlich am technischen Horizont auf — seine Kräfte haben ausgereicht, um danach noch viel zu leisten. Daß er sehen konnte, dafür stehen die folgenden Sätze der Annalenarbeit:

„Die weitere Aufgabe wird sein, diesen Prozeß auch in den verschiedensten Lösungen nach der von uns angewandten Methode zu verfolgen, ferner aber auch die für die Terpenchemie, Photochemie und Pflanzenphysiologie gleich wichtigen Polymerisationen anderer ungesättigter Kohlenwasserstoffe, z. B. die Umwandlung des Cyclopentadiens in Dicyclopentadien, die des Isoprens in Dipenten und andere, kautschukähnliche Produkte, mit unseren Hilfsmitteln eingehend zu studieren."

Auch ein letzter Erklärungsversuch: seine technischen Interessen wären zu gering, seine Einstellung wäre zu „wissenschaftlich" gewesen, ist nicht stichhaltig, denn zu einem anderen seiner Lieblingsgebiete, der Phototropie, hat er sich

noch später rein praktisch geäußert[5]). Die Antwort muß anders lauten. G. Lockemann[6]) hat ganz kürzlich die Entdeckungen in ihrer menschlich-zeitbedingten Struktur zu kennzeichnen versucht; nun, auch die Entdecker selbst haben persönliche Strukturen und die von Stobbe war die der eigentlichen Pioniere. Sie sind unter den Gelehrten seiner Zeit häufiger, als man gewöhnlich annimmt, denn niemand oder doch nur wenige sprechen von ihnen. Da es ihrem inneren Gesetz widerstrebt, nach der Pionierarbeit auch die Kolonistentätigkeit zu versehen, das urbar gemachte Wissenschaftsland auch noch zu organisieren, bleiben ihre Namen oft unbekannt; denn wenn alle Welt von den Erfolgen spricht, die auf seinen Entdeckungen fußen, ist der Pionier längst weitergezogen und geht am neuen Ort seinem ewig fernen Ziele nach.

Freilich, die eigentlichen Bitternisse des Pionierschicksals hat Stobbe nicht erfahren müssen. Andere, denen ein guter Wurf gelang und von denen nicht mehr die Rede ist, waren schlimmer dran. Umsomehr aber steht er für viele, deren Gedanken in den langen Reihen unserer Zeitschriftenbände begraben sind, bis die neue Zeit ihnen neues Leben schenkt, ohne daß wie bei ihm dem aufmerksamen Chronisten die Zusammenhänge gleich klar und deutlich vor Augen treten. Weil er aber für viele steht, die in einer nun abgeschlossenen Epoche Deutscher Wissenschaftsgeschichte, die so nicht wiederkehrt und auch nicht wiederkehren soll, repräsentierten, was gut und tüchtig war, was noch fähig war, ein Leben lang einer Idee zu dienen, ohne den höchsten Lohn zu ernten, darum ist Stobbe's Leben und Wirken so beispielhaft.

Es war hier von Stobbe fast nur als Forscher die Rede. Als akademischer Lehrer lebt er noch frisch in der Erinnerung seiner Schüler und Freunde. Gütig und liebenswürdig, ein Plauderer fast als Redner, dem die Kunst des Vorbereitens, des willig-zum-Hören-machens in seltenem Grade zu Gebote stand, der nie ins Pathos verfiel und sich selber nicht vordrängte: So rundet sich auch von hier aus das Bild einer reinen und verehrungswürdigen Forscherpersönlichkeit von klarem, deutschem Wesen.

[5]) Z. wiss. Photogr. Photophysik u. Photochemie **29**, 209 (1930), über Lithopone.

[6]) G. Lockemann, Z. angew. Chem. **52**, 29 (1939).

Aus dem Institut für physikalische Chemie der Universität Kiel.

Molekülkonstellation und Kristallitorientierung als Ursachen kautschukähnlicher Elastizität.

Von Werner Kuhn (Kiel). (Eingegangen am 20. Januar 1939)

Aus der seit langer Zeit bekannten Tatsache, daß gedehnter, auf konstanter Spannung gehaltener Kautschuk einen negativen Ausdehnungskoeffizienten besitzt bzw. aus der damit gleichbedeutenden Tatsache, daß die Spannung eines gedehnten, auf konstanter Länge gehaltenen Kautschukstückes mit steigender Temperatur zunimmt, ist von E. Wöhlisch[1]) im Jahre 1925 der Schluß gezogen worden, daß die Spannung des gedehnten Kautschuks durch Wärmebewegung und nicht durch energetische Beanspruchung von Bindungen zustande gebracht wird.

Gleichzeitig mit dieser allgemeinen Feststellung hat E. Wöhlisch eine bestimmte Anschauung entwickelt, wie die Spannung kinetisch zustande kommen soll. Nach Wöhlisch sollen starre Kristallite, Mizellen oder auch starre einzelne Moleküle beim Ziehen des Präparates parallel geordnet werden. Die Spannung des gedehnten Stückes soll dann dadurch zustande gebracht werden, daß die parallel geordneten starren Teilchen durch Brown'sche Rotationsbewegung wieder in eine ungeordnete Lage zu gelangen suchen.

Die Erkenntnis der kinetischen Natur der elastischen Spannung ist im Anschluß an die Arbeit von Wöhlisch insbesondere von K. H. Meyer aufgenommen und zum Gegenstand weiterer Untersuchungen gemacht worden[2]).

Die soeben referierte Ansicht von Wöhlisch, wonach die Spannung durch Brown'sche Rotationsbewegung starrer Teilchen erzeugt werden soll, ist dabei von K. H. Meyer verlassen und

[1]) E. Wöhlisch, Verh. physik.-med. Ges. Würzburg, N. F. **51**, 53 (1926), insbes. S. 56/57; Erg. Physiol. **34**, 407 (1932), insbes. S. 473/4.

[2]) K. H. Meyer, G. v. Susich und E. Valkó, Kolloid-Z. **59**, 208 (1932); K. H. Meyer und C. Ferri, Helvet. chim. Acta **18**, 570 (1935).

durch die Annahme ersetzt worden, daß in den hochpolymeren Stoffen biegsame Fäden vorliegen. Diese Fäden sollen beim Dehnen gleichgerichtet werden. Nach K. H. Meyer sollen dann die gleichgerichteten Fäden einen seitlichen Druck aufeinander ausüben und damit mittelbar eine Zusammenziehung des Präparates veranlassen. Diese Vorstellung ist insofern richtig, als das Bestreben fadenförmiger Moleküle, in einen Zustand möglichst ungeordneter Konstellation überzugehen, für das Zustandekommen der elastischen Spannung im Kautschuk wesentlich ist, insofern dagegen unrichtig, als es nicht möglich ist, das Bestreben des gedehnten Stückes, sich in der Longitudinalrichtung zusammenzuziehen, kinetisch durch transversale Schwingungen gleichgerichteter Fäden zu deuten. Das Bestreben zur Zusammenziehung in der Längsrichtung muß vielmehr auch kinetisch durch die entsprechenden Komponenten der in der Substanz erfolgenden Bewegungen gedeutet werden[3]).

Die kinetische Betrachtung, wonach die Zusammenziehungstendenz dadurch entsteht, daß die beim Dehnen in unwahrscheinliche Konstellationen gelangten Fadenmoleküle durch Brown'sche Bewegung in eine wahrscheinliche Konstellation zurückzukehren suchen, hat dann schließlich durch eine quantitative statistische Behandlung eine außerordentlich starke Stütze und einen gewissen Abschluß erhalten[4]). Das Ergebnis der statistischen Behandlung besteht in der Aussage, daß der Elastizitätsmodul E gleich ist

$$E = 7RT\frac{\varrho}{M_f}. \qquad (1)$$

Dabei ist R die Gaskonstante (gleich $8{,}317 \cdot 10^7$ Erg/Grad), T die absolute Temperatur, ϱ die Dichte; M_f ist im Falle von Fadenmolekülen das Molekulargewicht, in Fällen von netzartigen Strukturen (vulkanisierter Kautschuk) das auf Sauerstoff gleich 16 bezogene Gewicht des zwischen zwei Verknüpfungsstellen liegenden Fadenteiles. Die Tatsache, daß bei Zugrundelegung von M_f-Werten in der Größe von 20000 bis 100000 nach Beziehung (1) Elastizitätsmodule E von der tatsächlich beobachteten Größe von 20 bis 50 g/mm² = 2—5 · 10⁶ Dyn/cm² erhalten werden, zeigt, daß die statistische Deutung wenigstens im Falle der sogenannten idealen Kautschukelastizität zu Recht besteht. Das heißt: Die thermische Bewegung, durch welche unwahrscheinliche (beim Dehnen entstandene) Konstellationen in energiegleiche aber wahrscheinlichere Konstellationen überzugehen streben, reicht wirklich hin, um auch quantitativ die im gedehnten Kautschuk auftretenden elastischen Spannungen zu erklären. Dagegen habe ich neulich darauf hingewiesen, daß Elastizitätsmodule von der Größenordnung 10^9 bis 10^{10} Dyn/cm², wie sie an gewissen auch noch als hochelastisch anzusprechenden Stoffen beobachtet werden, nicht als ideale Kautschukelastizität gedeutet werden dürfen[5]).

In der nachstehenden Betrachtung sollen nun die folgenden Fragen, welche sich an die erwähnten Feststellungen anschließen, behandelt werden:

1. Es ist einerseits in mündlichen Diskussionen oft die Frage gestellt worden, wie weit das Ergebnis (1) davon abhängt, ob in den Fadenmolekülen, auf deren Konstellationsisomerie die ideale Kautschukelastizität beruht, eine vollkommene freie Drehbarkeit der die Konstellationsisomerie veranlassenden Bindungen vorliegt oder nicht[5a]). Wir werden diese Frage mit nein beantworten und sehen, daß die Güte der freien Drehbarkeit auf das Ergebnis Gleichung (1) keinen Einfluß hat.

2. Zweitens werden wir uns die Frage vorlegen, ob allein die Konstellationsisomerie fadenförmiger Moleküle zu kautschukähnlicher Elastizität Anlaß geben kann oder ob etwa auch der von Wöhlisch vorgeschlagene Mechanismus: Desorientierungsbestreben von durch Zug gleichgerichteten Kristalliten und Mizellen zu quantitativ vergleichbaren Effekten führen kann. Diese zweite Frage werden wir mit ja beantworten. Wir werden also zu dem Schlusse kommen, daß bei Substanzen, in welchen sehr kleine anisotrope Kristallite vorkommen, wenig-

[3]) Vgl. hierzu W. Kuhn, Kolloid-Z. **76**, 258 (1936), sowie Angew. Chem. **51**, 640 (1938), insbes. Anm. 4 S. 642.

[4]) W. Kuhn, Naturwiss. **24**, 346 (1936); Kolloid-Z. **76**, 258 (1936); Angew. Chem. **51**, 640 (1938); vgl. auch E. Guth und H. Mark, Mh. Chem. **65**, 93 (1934).

[5]) W. Kuhn, Z. Elektrochem. **45**, 206—210 (Diskussionsbemerkung), insbes. S. 208 (1939); Z. physik. Chem. (B) **42**, 1 (1939).

[5a]) So ist z. B. von R. Houwink, Z. phys. Chem. (A) **183**, 209 (1938), die Ansicht geäußert worden, daß nicht alle im Kautschuk vorhandenen C—C-Bindungen frei drehbar seien und daß deswegen die statistische Theorie der Hochelastizität korrigiert werden müßte. Da, wie wir sehen, die Güte der freien Drehbarkeit auf das Ergebnis der statistischen Theorie keinen Einfluß hat, muß die Ansicht, daß eine Korrektur der statistischen Theorie infolge beschränkter Drehbarkeit notwendig sei, zurückgewiesen werden.

stens ein Teil der elastischen Kräfte auf das Desorientierungsbestreben der im gedehnten Stück parallel geordneten Kristallite zurückgeführt werden kann.

1. Einfluß beschränkter freier Drehbarkeit auf den Elastizitätsmodul im Falle idealer Kautschukelastizität.

Um zu verstehen, daß die Vollkommenheit der freien Drehbarkeit keinen oder nur sehr geringen Einfluß auf den Betrag des Elastizitätsmoduls nach Gleichung (1) haben kann, ist es nicht notwendig, die ganze statistische Theorie zu wiederholen. Es genügt, auf einige wenige Punkte hinzuweisen:

Nach den in Kolloid-Z. **76**, 258ff. (1936) beschriebenen Überlegungen können wir einem Z-gliedrigen Fadenmolekül im ungedehnten Kautschuk die statistische Knäuelgestalt und ihr entsprechend eine Wahrscheinlichkeit W_0 zuerteilen. Die den Molekülen in diesem Zustande entsprechende Entropie ist dann nach dem Boltzmann'schen Ansatz gleich $s_0 = k \ln W_0$. Beim Dehnen des elastischen festen Stückes wird das betrachtete Molekül in eine energiegleiche aber weniger wahrscheinliche Konstellation übergeführt. Die Wahrscheinlichkeit im gedehnten Zustande ist also von W_0 verschieden, etwa gleich W. Die Entropie im gedehnten Zustande ist dann entsprechend gleich $s = k \ln W$.

Für die freie Energie des gedehnten Zustandes und damit für die Größe der elastischen Spannung im gedehnten Zustande ist nun die Entropiedifferenz $s_0 - s = k \ln W_0 - k \ln W = k \ln \frac{W_0}{W}$ $\left(\text{bzw. } kT \ln \frac{W_0}{W}\right)$ maßgebend. Wir sehen, daß nur das Verhältnis der Wahrscheinlichkeiten im ungedehnten und im gedehnten Zustande von Bedeutung ist und daß somit eine Abänderung am Molekülmodell, welche sowohl W_0 als auch W um denselben Faktor vervielfacht, die zu erwartende Spannung ungeändert läßt. Wir können uns nun davon überzeugen, daß die Ersetzung einer mäßig guten durch eine vollkommene freie Drehbarkeit einen derartigen Faktor liefert, welcher sich auf W_0 und W gleich stark auswirkt. Um solches einzusehen, benutzen wir einen Kunstgriff, den ich bereits im Jahre 1934 bei Berechnung der statistischen Gestalt fadenförmiger Moleküle angewendet habe[6]):

[6]) W. Kuhn, Kolloid-Z. **68**, 2 (1934); Angew. Chem. **49**, 858 (1936).

Wenn nur beschränkte freie Drehbarkeit vorliegt, so zerlege ich das aus Z Kettengliedern bestehende Molekül in N s-gliedrige Abschnitte, so daß also $N = \frac{Z}{s}$ ist. (Ersatz des in Fig. 1 dünn

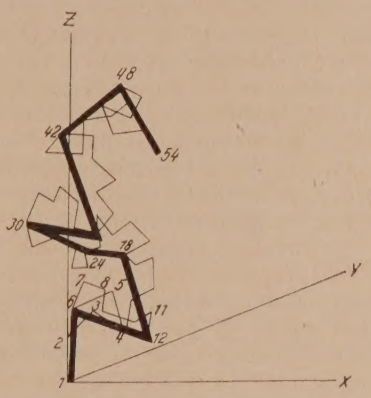


Fig. 1

ausgezogenen Linienzuges durch den daselbst stark ausgezogenen Linienzug.) Die Zahl s kann, je nach der Güte der freien Drehbarkeit, gleich 4, 5, 6 usw. gewählt werden, und jedenfalls so, daß die Fortschreitungsrichtung in jedem einzelnen (dick ausgezogenen) Abschnitte von der Fortschreitungsrichtung im vorhergehenden (dick ausgezogenen) Abschnitte nicht mehr abhängt (wenn ich mir vorstelle, daß ich vom Anfangspunkt des Moleküls ausgehend, der Kette entlang wandere). Wenn das einzelne Glied der Z-gliedrigen, beschränkt drehbaren Kette die Länge l besitzt, so werden die N-Abschnitte (zu je s-Gliedern), in welche ich mir die Kette unterteilt denke, ihrerseits eine mittlere Länge A, welche nicht gleich $s \cdot l$ sein wird, besitzen. Der beschriebene Kunstgriff kommt dann darauf hinaus, daß ich ein Z-gliedriges Molekül mit beschränkter Drehbarkeit und Gliedlänge l, durch ein $\frac{Z}{s} = N$-gliedriges Molekül mit vollkommener Drehbarkeit und Gliedlänge A ersetze. Auf dieses N-gliedrige Ersatzmodell kann dann, solange $\frac{Z}{s} = N$ noch eine große Zahl ist, die Statistik angewendet werden.

Wenn ich das Knäuelmolekül durch Ziehen der Substanz, in welche es eingebettet liegt, beispielsweise auf das Doppelte dehne, so können wir zunächst folgendes einsehen: Die Größe $\frac{W_0}{W}$ muß von der Größe der Gliedlänge A unabhängig

sein, denn die Wahrscheinlichkeit ändert sich ja um denselben Faktor, wenn ich einmal ein Knäuel mit kurzer Gliedlänge und Gliederzahl N, ein andermal eins mit großer Gliedlänge und der gleichen Gliederzahl N je auf das Doppelte dehne (und damit derselben Transformation unterwerfe).

Anderseits sehen wir weiter, daß wir in der Wahl von s eine gewisse Freiheit gehabt haben. Ergab beispielsweise $s_1 = 6$ eine mögliche Unterteilung der Gesamtkette in Abschnitte, bei welchen die Fortschreitungsrichtung im einen Abschnitt von der im vorangehenden unabhängig war, so erkennen wir, daß beispielsweise $s_2 = 8$ diese Bedingung auch erfüllen wird. Mit $s_1 = 6$ besteht aber das Ersatzmodell aus $N_1 = \frac{Z}{s_1} = \frac{Z}{6}$ aneinandergereihten Abschnitten, mit $s_2 = 8$ dagegen aus $N_2 = \frac{Z}{s_2} = \frac{Z}{8}$ aneinandergereihten Abschnitten. Da nun die Größe $\frac{W_0}{W}$ für das gegebene Molekül einen bestimmten Wert haben wird, so erkennen wir, daß $\frac{W_0}{W_1}$ unabhängig davon sein muß, ob ich das N_1- oder das N_2-gliedrige Ersatzmodell zur Bestimmung von $\frac{W_0}{W_1}$ verwende. Das heißt aber: Die Größe $\frac{W_0}{W}$ muß für Knäuelmoleküle mit verschiedenen N-Werten übereinstimmen.

Wir haben damit nacheinander festgestellt, daß $\frac{W_0}{W}$ weder von Gliedlänge A noch von der Gliederzahl N abhängt. Es folgt daraus sofort weiter, daß $\frac{W_0}{W}$ auch weder von der Gesamtkettengliederzahl Z noch von der Gliedlänge l, noch von der Vollkommenheit der freien Drehbarkeit abhängt.

In anschaulicher aber nicht ganz exakter Weise können wir den Sachverhalt an Hand der Fig. 1 folgendermaßen betrachten: Wenn wir im ungedehnten wie im gedehnten Molekül den fest ausgezogenen Linienzug durch den dünn ausgezogenen Linienzug ersetzen, so ändert sich sowohl W_0 als auch W je um denselben Faktor; die Entropiedifferenz $k \cdot \ln \frac{W_0}{W}$ bleibt also ungeändert, vorausgesetzt, daß die Mikro-Brownschen Bewegungen des Moleküls sowohl im ungedehnten als auch im gedehnten Zustande frei sind.

Es ist damit gezeigt, daß der am einzelnen Molekül beim Dehnen auftretende Entropieunterschied weder von der absoluten Kettengliederzahl Z noch von der Güte der freien Drehbarkeit abhängt.

Wohl aber wird sich eine Abnahme der Güte der freien Drehbarkeit darin auswirken, daß die verschiedenen Konstellationen faktisch nicht mehr oder nicht mehr genügend rasch ineinander übergehen. In diesem Falle treten dann beim Dehnen zu den Wahrscheinlichkeitseffekten oder an ihre Stelle energetische Effekte hinzu. Demzufolge gelangen wir dann wegen Fehlens der Mikro-Brown'schen Bewegung von der idealen Kautschukelastizität zur Elastizität des fest gefrorenen glasartigen Kautschuks.

Wir können den Tatbestand auch so formulieren: Die Güte der freien Drehbarkeit kann sich nicht auf $\frac{W_0}{W}$, sondern nur auf die Relaxationszeit der Mikro-Brown'schen Bewegungen auswirken. Solange diese Relaxationszeit, die sogenannte Mikrorelaxationszeit[7]) sehr klein, das heißt sehr klein gegenüber der zur Erzeugung der Dehnung des Versuchskörpers verwendeten Zeit ist, hat sie auf die Größe des beobachteten Elastizitätsmoduls keinen Einfluß.

Gehen wir, um diesen Abschnitt abzuschließen, noch von der Entropieänderung, welche beim Dehnen am einzelnen Molekül auftritt, über zur Entropieänderung pro Kubikzentimeter der Substanz, so sehen wir: Wir haben die an jedem einzelnen Molekül auftretende Entropieänderung mit der Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter zu multiplizieren. Dabei ist die Zahl der Moleküle pro Kubikzentimeter gleich $\frac{\varrho}{M_f} N_L$, wenn ϱ die Dichte, N_L die Loschmidt'sche Zahl pro Mol und M_f das auf Sauerstoff gleich 16 bezogene Fadengewicht ist. Wir verstehen auf diese Weise das Auftreten des Faktors $\frac{\varrho}{M_f}$ auf der rechten Seite von Gleichung (1). Ich weise auch hier wieder darauf hin, daß bei netzartigen Strukturen, wie sie im vulkanisierten Kautschuk vorliegen, M_f ungefähr das auf Sauerstoff gleich 16 bezogene Gewicht der zwischen zwei aufeinanderfolgenden Verknüpfungsstellen liegenden Fadenteile ist.

Wir haben damit den Beweis dafür abgeschlossen, daß die Güte der freien Drehbarkeit

[7]) Vgl. W. Kuhn, Angew. Chem. **51**, 640 (1938), insbes. S. 644.

auf die Größe der bei idealer Kautschukelastizität auftretenden Elastizitätsmodule keinen Einfluß hat, solange die Drehbarkeit einigermaßen gut bleibt und daß die Wahrscheinlichkeitselastizität in eine Energieelastizität umgewandelt wird, wenn die Drehbarkeit sehr schlecht wird. Wenden wir uns daher der zweiten der oben gestellten Fragen zu.

2. Elastische Effekte durch Desorientierungstendenz gleichgerichteter Kristallite.

Bei der Temperatur T sollen sich in einer Substanz G_0 Kristallite (längliche Nadeln oder Mizellen) pro Kubikzentimeter befinden. Die Kristallite seien zunächst alle statistisch orientiert. Denken wir uns im Mittelpunkt jedes der Kristallite ein Koordinatensystem (x, y, z) angebracht, so wird immer das eine Ende des Kristallits oberhalb, das andere unterhalb der x-, y-Ebene liegen. Den Winkel, welche die nach oben liegende Kristallitachse mit der x—y-Ebene einschließt, wollen wir mit ϑ, den Winkel, den sie mit der z-Achse einschließt, also mit $\frac{\pi}{2} - \vartheta$ bezeichnen (Fig. 2).

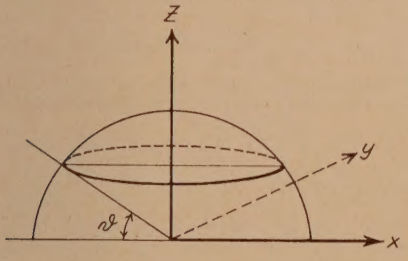


Fig. 2

Die Aussage, daß die Kristallite zunächst statistisch orientiert seien oder daß alle Orientierungsrichtungen gleich häufig seien, besagt dann, daß die Anzahl von Kristalliten, deren Orientierung zwischen ϑ_i und $\vartheta_i + d\vartheta_i$ liegt, gleich ist

$$n_{i0} = \frac{G_0}{2\pi} 2\pi \cos\vartheta_i d\vartheta_i = G_0 \cos\vartheta_i d\vartheta_i. \qquad (2)$$

Wenn wir nun eine Dehnung der Substanz, in welcher die Kristallite eingebettet sind, vornehmen, so erkennt man, daß eine gewisse Ordnung der Kristallite erzwungen wird. Im gedehnten Stück wird also die Anzahl der in dem Bereich ϑ_i bis $\vartheta_i + d\vartheta_i$ liegenden Kristallitachsen nicht mehr durch die Beziehung (2) gegeben sein.

Anderseits aber wird jeder einzelne Kristallit selbst, abgesehen von einer Orientierung, keine Änderung seiner inneren Struktur erfahren, ganz im Gegensatz zu einem statistisch geknäuelten Fadenmolekül, welches bei einer Dehnung der Substanz seine Konstellation ändert. Diesem entsprechend werden wir bei den in der Masse eingebettenen Kristalliten nicht von einer mit der Dehnung verbundenen Entropie- (oder Wahrscheinlichkeits-)Änderung am einzelnen Kristallit sprechen können, sondern nur von einer Änderung der Verteilungswahrscheinlichkeit der Kristallitachsen insgesamt. Ebenso werden wir hier nur eine Entropieänderung haben, welche einer geänderten Verteilung der Kristallit-Achsen-Gesamtheit entspricht.

Um hier die Entropieänderung beim Dehnen festzustellen, müssen wir zunächst die Wahrscheinlichkeit und die Entropie, welche der „normalen" Verteilung (2) entspricht, aufsuchen. Darauf müssen wir die Achsenverteilung aufsuchen, in welche die Verteilung (2) durch Dehnung übergeht. Wir müssen sodann die der neuen Verteilung entsprechende Wahrscheinlichkeit bzw. Entropie anschreiben. Die Differenz der Entropien, welche der normalen bzw. der neuen Achsenverteilung entsprechen, ist dann die gesuchte, beim Dehnen auftretende Entropieänderung.

Bei Berechnung des von der Achsenanordnung herrührenden Entropieanteiles der Kristallite-Gesamtheit können wir ähnlich vorgehen wie bei der bekannten Berechnung der Abhängigkeit der Entropie eines Gases von der Anordnung der Moleküle in einem dem Gase zur Verfügung gestellten Volumen: Wir teilen die die Kristallitorientierung kennzeichnenden Raumrichtungen in Bereiche f_i von der Größe $2\pi \cos\vartheta_i d\vartheta_i$ ein, d. h. wir teilen die obere Hälfte der Richtungskugel Bereich $\vartheta = 0$ bis $\vartheta = \pi$ in Bezirke $d\vartheta_i = \frac{f_i}{2\pi \cos\vartheta_i}$ ein. Die a priori-Wahrscheinlichkeit dafür, daß die Achsenrichtung eines beliebig herausgegriffenen Kristallits in den Bereich f_i fällt, ist dann gleich $a_i = \frac{f_i}{2\pi} = \cos\vartheta_i d\vartheta_i$. Die Wahrscheinlichkeit dafür, daß bei G_0-maliger Wiederholung des Herausgreifens eines Kristallits n_1 Achsenrichtungen in den Bereich f_1, n_2 Achsenrichtungen in den Bereich f_2, n_3 in den Bereich f_3 fallen usw., ist dann gleich

$$W = \frac{G_0!}{\prod_i n_i!} \prod_i a_i^{n_i}.$$

Für ln W erhalten wir hieraus unter Benutzung

der bekannten Stirling'schen Formel für den Wert von $n!$ und unter Berücksichtigung des Umstandes, daß $\Sigma n_i = G_0$ sein muß:

$$\ln W = \sum_i n_i \ln a_i + G_0 \ln G_0 - G_0 - \sum_i n_i \ln n_i + \sum_i n_i$$
$$= \sum_i n_i \ln a_i + G_0 \ln G_0 - \sum_i n_i \ln n_i.$$

Das Maximum für W, welches wir mit W_0 bezeichnen werden, erhalten wir, wenn wir die Größen n_i unter der Bedingung $\Sigma \delta n_i = 0$ variieren und dabei $\delta \ln W = 0$ setzen. Wir erhalten in solcher Weise:

$$\delta \ln W = \sum_i \ln a_i \delta n_i - \sum_i \ln n_i \delta n_i - \sum_i \delta n_i + \sum_i \delta n_i = 0$$

mit der Bedingung

$$\ln A \cdot \sum_i \delta n_i = 0.$$

$\ln A$ ist dabei eine beliebige Konstante.

Die Summe dieser beiden Gleichungen gibt

$$\sum_i (\ln a_i - \ln n_i + \ln A) \delta n_i = 0,$$

und daraus folgt, da die δn_i jetzt keiner weiteren Bedingung mehr unterworfen sind, für jeden einzelnen Wert von i

$$\ln a_i - \ln n_i + \ln A = 0.$$

Die Werte n_i, welche dieser Bedingung genügen und welche also der wahrscheinlichsten Verteilung der Achsenrichtungen unserer Kristallite entsprechen, wollen wir mit n_{i0} bezeichnen. Wir erhalten also für n_{i0} die Beziehung

$$n_{i0} = A \cdot a_i.$$

Da $\Sigma n_{i0} = G_0$ und $\Sigma a_i = 1$ sein muß, folgt hieraus weiter $G_0 = A$ und somit

$$n_{i0} = G_0 a_i,$$

und dies ist, da a_i nach dem Obigen gleich $\cos \vartheta_i \, d\vartheta_i$ ist, gleich

$$n_{i0} = G_0 \cos \vartheta_i d\vartheta_i.$$

Diese Beziehung ist natürlich gleichbedeutend mit Beziehung (2).

Den Logarithmus der dieser wahrscheinlichsten Verteilung entsprechenden Wahrscheinlichkeit W_0 erhalten wir, wenn wir in den allgemeinen Ausdruck, welcher $\ln W$ in Abhängigkeit von den n_i darstellt, $n_i = n_{i0}$ setzen. Wir haben also

$$\ln W_0 = \sum n_{i0} \ln a_i + G_0 \ln G_0 - \sum n_{i0} \ln n_{i0}.$$

Wir fragen nun weiter nach der Änderung, welche die Wahrscheinlichkeit erfährt, wenn wir, etwa durch Dehnung des Versuchskörpers, die auf die einzelnen Winkelbereiche entfallende Anzahl n_i von Kristallitachsen verändern. Wir wollen annehmen, daß $n_i = n_{i0} + \nu_i$ gemacht werde. Die Werte ν_i sollen von einem Winkelbereich zum anderen sich ändern, selbstverständlich in solcher Weise, daß $\sum_i \nu_i = 0$ wird. (Durch Änderung der Richtung der Teilchenachsen darf ja die Anzahl der insgesamt vorhandenen Teilchen nicht geändert werden.) Wir entwickeln dann den Ausdruck

$$\ln W = \Sigma (n_{i0} + \nu_i) \ln a_i + G_0 \ln G_0$$
$$- \Sigma (n_{i0} + \nu_i) \ln (n_{i0} + \nu_i) = f(n_{i0} + \nu_i)$$

in eine Reihe nach den kleinen Größen ν_i.

Es wird dann:

$$\ln W = f(n_{i0}) + \sum_i \left(\frac{\partial f(n_i)}{d n_i} \right)_{n_i = n_{i0}} \nu_i + \sum_i \left(\frac{\partial^2 f(n_i)}{\partial n_i^2} \right)_{n_i = n_{i0}} \frac{\nu_i^2}{2}, \quad (3)$$

wobei

$$f(n_i) = \sum_i n_i \ln a_i - \sum_i n_i \ln n_i + G_0 \ln G_0$$

ist. Wir erhalten hieraus

$$\frac{\partial f(n_i)}{\partial n_i} = \ln a_i - \ln n_i - 1;$$

$$\left(\frac{\partial f(n_i)}{\partial n_i} \right)_{n_i = n_{i0}} = - \left(1 + \ln \frac{n_{i0}}{a_i} \right),$$

so daß

$$\sum_i \left(\frac{\delta f}{\delta n_i} \right)_{n_i = n_{i0}} \nu_i = - \sum_i \left(1 + \ln \frac{n_{i0}}{a_i} \right) \nu_i$$
$$= - \Sigma (1 + \ln G_0) \nu_i = 0$$

wird (wegen $\Sigma \nu_i = 0$). Wir erhalten weiter

$$\left(\frac{\delta^2 f(n_i)}{\delta n_i^2} \right)_{n_i = n_{i0}} = - \frac{1}{n_{i0}},$$

so daß [nach Gl. (3)]

$$\ln W = \ln W_0 - \sum_i \frac{1}{n_{i0}} \frac{\nu_i^2}{2}$$

oder

$$\ln W_0 - \ln W = \frac{1}{2} \sum_i \frac{\nu_i^2}{n_{i0}^2} \cdot n_{i0} \quad (3a)$$

ist. Offenbar können wir auf Grund dieser Beziehung (3a) die Änderung der Wahrscheinlichkeit, welche beim Dehnen der Substanz infolge Achsendrehung der Kristallite eintritt, genau angeben, wenn wir für jeden Winkelbereich $d\vartheta_i$ außer den Werten n_{i0} [Gleichung (2)] die Größe $n_{i0} + \nu_i$, die Anzahl der Kristallitachsen, welche nach dem Dehnen im Winkelbereich $d\vartheta_i$ liegen, angeben können.

Die Werte $n_{i0} + \nu_i$ finden wir nun durch die folgende Überlegung: Wir betrachten ein Teilchen, dessen Achse in der x—z-Ebene liegt. Der Winkel ϑ_1 zwischen Teilchenachse und x—y-

Ebene ist dann gleich dem Winkel zwischen Teilchenachse und x-Achse (Fig. 3). Wir denken

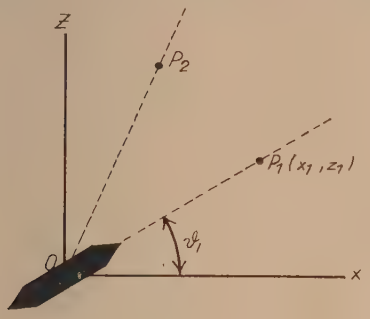


Fig. 3

uns die Teilchenachse verlängert, etwa bis zum Punkte P_1, welcher die Koordinaten z_1, x_1 hat. Es ist dann

$$\operatorname{tg}\vartheta_1 = \frac{z_1}{x_1}.$$

Wir wollen nun annehmen, daß wir die Substanz, in welcher das Teilchen sich befindet, in der z-Richtung dehnen (Dehnungsgrad γ). Durch die Dehnung und durch die mit ihr verbundene Querkontraktion wird der Punkt P übergeführt in einen Punkt P' mit den Koordinaten

$$z_1' = z_1(1+\gamma) \text{ und } x_1' = x_1(1-\varepsilon) = x_1 \cdot \frac{1}{\sqrt{1+\gamma}}.$$

Die Gleichsetzung von $1-\varepsilon$ mit $\frac{1}{\sqrt{1+\gamma}}$ folgt deswegen, weil $(1+\gamma)\,(1-\varepsilon)^2 = 1$ sein muß. (Bedingung, daß beim Dehnen keine Volumenänderung erfolgt.)

Der Einfluß einer Dehnung der Substanz auf das von uns betrachtete Teilchen wird nun darin bestehen, daß die Richtung der Teilchenachse sich aus der Richtung $0\,P$ in die Richtung $0\,P'$ umstellt. Nach dem Dehnen haben wir also einen Winkel ϑ_1', wobei

$$\operatorname{tg}\vartheta_1' = \frac{z_1'}{x_1'} = \frac{z_1}{x_1}(1+\gamma)^{\frac{3}{2}} - (1+\gamma)^{\frac{3}{2}}\operatorname{tg}\vartheta_1$$
$$\simeq \operatorname{tg}\vartheta_1 + \frac{3}{2}\gamma \cdot \operatorname{tg}\vartheta_1 \qquad (4)$$

ist. Wenn nun γ, der Dehnungsgrad, klein gewählt wird, so wird ϑ_1' von ϑ_1 wenig verschieden sein, so daß wir

$$\operatorname{tg}\vartheta_1' = \operatorname{tg}(\vartheta_1 + \Delta\vartheta_1) = \operatorname{tg}\vartheta_1 + \frac{1}{\cos^2\vartheta_1}\Delta\vartheta_1 \qquad (5)$$

setzen können.

Gleichsetzen der Beziehungen (4) und (5) ergibt dann sofort

$$\Delta\vartheta_1 = \cos^2\vartheta_1 \cdot \frac{3}{2}\gamma \cdot \operatorname{tg}\vartheta_1 = \frac{3}{2}\gamma \cdot \sin\vartheta_1\cos\vartheta_1. \qquad (6)$$

Auf Grund dieser Beziehung können wir offenbar angeben, um welchen Betrag diejenigen Moleküle, die zunächst die Orientierung ϑ_1 hatten, bei Erzeugung eines Dehnungsgrades γ gedreht werden.

Wir betrachten jetzt neben dem Punkte P_1 noch einen Punkt P_2 (Fig. 3). Die Neigung der Geraden 0—P_2 gegen die x-Achse sei gleich ϑ_2. Selbstverständlich werden dann die Teilchenachsen, deren Orientierungswinkel vor der Dehnung in der Nähe von ϑ_2 lagen, durch die Dehnung auf den Betrag $\vartheta_2 + \Delta\vartheta_2$ gebracht, wobei

$$\Delta\vartheta_2 = \frac{3}{2}\gamma \sin\vartheta_2\cos\vartheta_2 \qquad (6\,a)$$

ist. Wir fragen jetzt nach der Anzahl von Teilchen, welche bei Erzeugung des Dehnungsgrades γ in den zwischen ϑ_1 und ϑ_2 liegenden Winkelbereich hineingedreht werden. Diese Anzahl ist gleich einer Anzahl, welche bei ϑ_1 hinein minus einer Anzahl, die bei ϑ_2 hinausgedreht werden.

Bei ϑ_1 werden hineingedreht diejenigen Teilchen, die vor dem Dehnen im Winkelbereich ϑ_1 bis ϑ_1—$\Delta\vartheta_1$ lagen, also [auf Grund der Beziehung (2)] die Anzahl

$$G_0 \cos\vartheta_1 \Delta\vartheta_1.$$

Bei ϑ_2 werden hinausgedreht die Teilchen, deren Achsen vor dem Dehnen im Winkelbereich ϑ_2 bis ϑ_2—$\Delta\vartheta_2$ lagen, also die Anzahl

$$G_0 \cos\vartheta_2 \Delta\vartheta_2.$$

Der Zuwachs, welchen der Winkelbereich ϑ_1 bis ϑ_2 durch Herbeiführung der Dehnung erfährt, ist also [unter Benutzung der Beziehungen (6, 6a)] gleich

$$G_0[\cos\vartheta_1\Delta\vartheta_1 - \cos\vartheta_2\Delta\vartheta_2]$$
$$= G_0\frac{3}{2}\gamma[\sin\vartheta_1\cos^2\vartheta_1 - \sin\vartheta_2\cos^2\vartheta_2].$$

Wenn wir jetzt ϑ_2 wenig verschieden von ϑ_1 machen, indem wir $\vartheta_2 = \vartheta_1 + d\vartheta_1$ setzen, so geht der Ausdruck für den Zuwachs über in den Zuwachs ν_1 gleich

$$\nu_1 = -G_0\frac{3}{2}\gamma(\sin(\vartheta_1+d\vartheta_1)\cos^2(\vartheta_1+d\vartheta_1) - \sin\vartheta_1\cos^2\vartheta_1)$$
$$= -G_0\frac{3}{2}\gamma[\cos^3\vartheta_1 - 2\sin^2\vartheta_1\cos\vartheta_1]\,d\vartheta_1.$$

Während also im Winkelbereich ϑ_1 bis $\vartheta_1 + d\vartheta_1$ vor der Dehnung

$$n_{10} = G_0\cos\vartheta_1 d\vartheta_1$$

Teilchenachsen lagen, so sind es nach der Dehnung

$$n_1 = n_{10} + \nu_1$$
$$= G_0\cos\vartheta_1 d\vartheta_1 - G_0\frac{3}{2}\gamma[\cos^3\vartheta_1 - 2\sin^2\vartheta_1\cos\vartheta_1]\,d\vartheta_1$$

Teilchen. Für die Größe $\frac{\nu_1}{n_{10}}$ erhalten wir nach

den soeben gemachten Angaben:

$$\frac{\nu_1}{n_{10}} = -\frac{3}{2}\gamma\,[\cos^2\vartheta_1 - 2\sin^2\vartheta_1].$$

Für ein beliebiges Intervall ϑ_i bis $\vartheta_i + d\vartheta_i$ haben wir natürlich analog hierzu:

$$\frac{\nu_i}{n_{i0}} = -\frac{3}{2}\gamma\,[\cos^2\vartheta_i - 2\sin^2\vartheta_i] \qquad (7)$$

$$n_{i0} = G_0 \cos\vartheta_i\, d\vartheta_i. \qquad (2)$$

Auf Grund dieser Beziehungen und auf Grund der Gleichung (3a) können wir jetzt sofort den von der Kristallitorientierung herrührenden Wahrscheinlichkeitseffekt, d. h. die Größe $\ln W_0 - \ln W$ berechnen. Wir erhalten

$$\ln W_0 - \ln W = \frac{1}{2}\sum_i \frac{9}{4}\gamma^2[\cos^4\vartheta_i - 4\sin^2\vartheta_i\cos^2\vartheta_i + 4\sin^4\vartheta_i]G_0\cos\vartheta_i d\vartheta_i$$

$$= \frac{9}{8}\gamma^2 G_0 \int_{\vartheta=0}^{\frac{\pi}{2}} (\cos^5\vartheta - 4\sin^2\vartheta\cos^3\vartheta + 4\sin^4\vartheta\cos\vartheta)\,d\vartheta$$

$$= \frac{9}{10} G_0 \gamma^2.$$

Nach dem Boltzmann'schen Ansatz ist jetzt die von der Kristallitordnung herrührende Entropieänderung beim Dehnen gleich k ($\ln W - \ln W_0$) gleich ΔS, also

$$\Delta S = -\frac{9}{10} \cdot G_0 k \gamma^2.$$

Falls mit der Dehnung keine Energieänderung verknüpft ist, ist (bei der absoluten Temperatur T) die Änderung der freien Energie gleich $F = \Delta U - T\Delta S = -T \cdot \Delta S$ gleich

$$F = \frac{9}{10} G_0 k T \gamma^2.$$

Die Kraft, welche ich aufwenden muß, um das Stück beim Dehnungsgrade γ gedehnt zu halten, ist jetzt gleich

$$\frac{\delta F}{\delta \gamma} = \frac{9}{5} G_0 k T \gamma.$$

Machen wir hierin noch $\gamma = 1$, so ist die anzuwendende Kraft gleich dem Elastizitätsmodul E_k. Wir erhalten hiernach

$$E_k = \frac{9}{5} k T G_0. \qquad (8)$$

Hierin ist G_0 die Anzahl von Kristalliten pro Kubikzentimeter.

Haben wir es mit einer Substanz zu tun, welche praktisch nur aus Kristalliten besteht und welche also fast kein Bindemittel enthält und ist M_k das auf Sauerstoff gleich 16 bezogene mittlere Gewicht des einzelnen Kristalliten, so ist offenbar

$$G_0 = N_L \frac{\varrho}{M_k}.$$

Wir erhalten dann durch Einsetzen in die Beziehung (8),

$$E_k = \frac{9}{5} k T N_L \frac{\varrho}{M_k} = \frac{9}{5} R T \frac{\varrho}{M_k}. \qquad (9)$$

Diese Beziehung ist ganz ähnlich der Beziehung (1), welche uns den Elastizitätsmodul angab, den wir an einer aus Fadenmolekülen bestehenden Substanz infolge der beim Dehnen erfolgenden Konstellationsänderung der Fadenmoleküle erwarten müssen.

Der Fall, daß eine Substanz ausschließlich aus Kristalliten ohne Bindemittel besteht und daß diese Kristallite sich in der beschriebenen Weise beim Dehnen orientieren werden, wird natürlich kaum zu verwirklichen sein. Das beschriebene Verhalten der Kristallite wird unter anderem die Anwesenheit eines Bindemittels, in welchem die Kristallite eingebettet liegen, zur Voraussetzung haben. In solchem Falle müssen wir natürlich auf die Gleichung (8) zurückgreifen: Sei p_k die Anzahl Gramm von kristallisierter Substanz pro Kubikzentimeter des Stoffes und M_k wieder das auf Sauerstoff gleich 16 bezogene mittlere Gewicht des einzelnen Kristallits, so ist

$$G_0 = N_L \frac{p_k}{M_k},$$

und wir haben dann anstatt (9) genauer

$$E_k = \frac{9}{5} R T \frac{p_k}{M_k}. \qquad (10)$$

In ähnlicher Weise haben wir für ein Präparat, welches neben niedrigmolekularen Verbindungen p_f Gramm Fadenmoleküle vom Molgewicht M_f pro Kubikzentimeter enthält, einen von der Konstellation herrührenden Elastizitätsmodul, welcher anstatt (1) ist gleich

$$E_f = 7 R T \cdot \frac{p_f}{M_f}. \qquad (11)$$

Vergleichen wir nun einmal den Fall $p_k = p_f$, $M_k = M_f$, d. h. vergleichen wir eine Substanz, welche pro Kubikzentimeter p_k Gramm Kristallite vom Molekulargewicht M_k enthält, mit einer Substanz, welche pro Kubikzentimeter ebenso viele Gramm statistisch geknäuelter, sich gegenseitig durchdringender Fadenmoleküle vom selben mittleren Molgewicht enthält, so wird [nach (10) und (11)] der E-Modul im Falle der Kristallite enthaltenden Substanz wesentlich (etwa 4mal) kleiner, jedoch von derselben Größenordnung wie in der Fadenmoleküle enthaltenden Substanz. Bei einer Substanz, welche Kristallite neben Fadenmolekülen enthält, wird also im allgemeinen der Kristallitorientierungseffekt neben

dem Faden-Konstellationseffekt zu berücksichtigen sein.

Diese Bemerkung besagt nun nicht, daß die bisherige Theorie der Erscheinung, welche ich ideale Kautschukelastizität genannt habe, unrichtig sei. Im Gegenteil gibt es ja tatsächlich Präparate, (schwachvulkanisierter Kautschuk), welche keine Kristallite enthalten und in welchen sich bei schwacher Dehnung (sogar bis etwa 170 Proz.) auch keine Kristallite bilden. In diesem Falle haben wir es also ausschließlich mit Fadenmolekülen und mit einem reinen Konstellationseffekt zu tun[8]).

Anderseits wird aber, wie gesagt, in Präparaten, welche Kristallite tatsächlich enthalten, der Kristallitorientierungseffekt neben einem Konstellationseffekt, welcher von etwa vorhandenen Fadenmolekülen herrührt, zu berücksichtigen sein.

Wenn in vielen Fällen ein Kristallitorientierungseffekt neben einem Konstellationseffekt vorliegt und wenn im idealen Kautschuk der Konstellationseffekt für sich allein verwirklicht ist, so ist es naheliegend, zu fragen, ob der entgegengesetzte Extremfall, nämlich der Fall eines reinen Kristallitorientierungseffektes auch irgendwo verwirklicht ist. Man wird beispielsweise an Kristallite denken, welche in einem niedrigmolekularen Einbettungsmedium so untergebracht sind, daß sie sich beim Dehnen der Gesamtsubstanz gegeneinander durch Drehung orientieren können. Wenn man sich das so vorstellt, so stößt man allerdings auf die Schwierigkeit, daß sich die Kristallite nach Erreichung des Dehnungsgrades sofort und ohne daß die Dehnung rückgängig wird, desorientieren werden. Die Unterbringung von Kristalliten in einem halbflüssigen Medium genügt für sich allein nicht, um eine haltbare kautschukähnliche Elastizität zu begründen. Wenn man hingegen Strukturen zugrunde legt, wie sie insbesondere von Hermans, Gerngroß, Frey-Wyssling, Astbury sowie von Kratky für den Aufbau von Zellulosederivaten angenommen werden[9]) und bei welchen die Kristallite dadurch miteinander verkoppelt sind (Fig. 4), daß die einzelnen Mi-

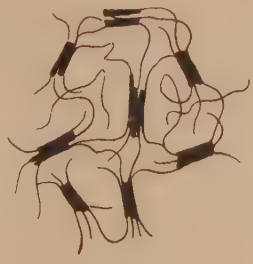


Fig. 4

zellen ausgefasert sind, so daß ein Zellulosemolekül nacheinander an verschiedenen Mizellen teilhat, so sieht man, daß die Mizellen beim Dehnen sich sehr wohl orientieren können und daß eine Rückdrehung in die statistische Lage nicht ohne Rückgängigmachung der makroskopischen Dehnung erfolgen kann. In diesem Falle wird das Desorientierungsbestreben sehr wohl am Zustandekommen der elastischen Eigenschaften beteiligt sein. Im Falle der vorgenannten Zellulosederivate ist vorauszusehen, daß auch der von der Konstellationsisomerie herrührende Effekt eine große Rolle spielen wird, und es ist weiter vorauszusehen, daß hier neben den Wahrscheinlichkeitseffekten (Konstellations- und Kristallitorientierung) noch die bei der Dehnung erfolgende energetische Beanspruchung von Valenzen (Energiespeicherung beim Dehnen, im Gegensatz zu Wahrscheinlichkeitsänderung) eine große Rolle spielen wird[10]). Man wird gut tun, bei der Diskussion der elastischen Eigenschaften eines gegebenen Stoffes die verschiedenen Möglichkeiten im Auge zu behalten. Im ganzen erhalte ich den Eindruck, daß der Kristallitorientierungseffekt im allgemeinen nur neben dem Konstellationseffekt und neben energetischen Effekten auftreten wird und daß er in quantitativer Hinsicht meistens neben diesen anderen Effekten zurücktritt.

Zusammenfassung.

Das in früheren quantitativen Betrachtungen gefundene Ergebnis, wonach die Größe des Elastizitätsmoduls im Falle idealer Kautschukelastizität nicht oder kaum vom Grade der Vollkommen-

[8]) Der Umstand, daß die bei starker Dehnung von schwachvulkanisiertem Kautschuk eintretende Kristallisation die Größe der elastischen Kraft heruntersetzt, ist, wie schon von anderen richtig erkannt wurde, dahin zu deuten, daß durch die Kristallisation die Größe p_f in Gleichung (11) abnimmt.

[9]) Vgl. z. B. P. H. Hermans, Kolloid-Z. **81**, 143 (1937); P. H. Hermans und A. I. de Leeuw, Kolloid-Z. **81**, 300 (1937); O. Kratky, Kolloid-Z. **84**, 149 (1938).

[10]) Allgemeines über das Nebeneinandervorkommen verschiedener Zusammenhaltmechanismen mit entsprechenden Teil-Elastizitätsmodulen und verschiedenen Relaxationszeiten bei hochmolekularen Stoffen; Bedeutung für das elastische und viskose Verhalten dieser Stoffe vgl. W. Kuhn, Z. physik. Chem. Abt. B. **42**, 1 (1939); sowie Z. Elektrochem. **45**, 206—210 (Diskussionsbemerkung) 1939, ebenso Angew. Chem. **52** (1939) im Erscheinen.

heit der freien Drehbarkeit der in der Substanz enthaltenen C—C-Bindungen abhängt, wird durch Hinweis auf die für das Zustandekommen dieser Tatsache wesentlichen Punkte näher erläutert.

Weiter wird gezeigt, daß beim Dehnen einer Substanz, welche außer flexiblen Fadenmolekülen auch starre längliche Kristallite oder Mizellen enthält, elastische mit den Konstellationseffekten der Fadenmoleküle vergleichbare Effekte zustandegebracht werden. Dies geschieht (nach einem von E. Wöhlisch gemachten qualitativen Ansatze) dadurch, daß die Kristallite beim Dehnen des Präparates orientiert werden und daß sie im gedehnten Präparat Wärmebewegungen in solcher Weise ausführen, daß ebenfalls ein Zusammenziehungsbestreben des gedehnten Präparates resultiert. Insbesondere wird gezeigt, daß eine Substanz, in welcher pro Kubikzentimeter p_k Gramm Kristallite von einem mittleren Molgewicht M_k vorhanden sind, das Desorientierungsbestreben der Kristallite einen Elastizitätsmodul $E_k = \frac{9}{5} RT \frac{p_k}{M_k}$ erzeugt.

Zu diesem von der Kristallitorientierung herrührenden Teil-Elastizitätsmodul kommen in der Regel noch weitere Teilelastizitätsmodule, welche von der Konstellationsisomerie von Fadenmolekülen sowie von beim Dehnen entstehenden energetischen Beanspruchungen herrühren. Der gemessene Elastizitätsmodul wird sich also im allgemeinen aus verschiedenen Anteilen, welche von verschiedenen Mechanismen herrühren, additiv zusammensetzen.

Aus dem Radiologischen Institut der Kgl. Universität Budapest.

Neuartige radioaktive Verfahren zur Bestimmung der Ionenadsorption an kristallinen Oberflächen. I.

Von L. Imre (Budapest). (Eingegangen am 16. Januar 1939)

Die Erscheinungen an fest-flüssigen Phasengrenzen werden oft ausschlaggebend durch die verschiedenen Arten von Adsorption bestimmt oder stark beeinflußt, so daß eine genaue Kenntnis der Adsorptionsverhältnisse beim Studium von Grenzschichten meistens unentbehrlich erscheint. Obgleich aber über die Adsorption sehr viele Untersuchungen gemacht worden sind, stehen zur Zeit immer noch nur sehr spärliche diesbezügliche genaue Daten zur Verfügung. Ja selbst die prinzipiellen Auffassungen über den Gegenstand können noch nicht als übereinstimmend angesehen werden[1]).

Dieser letzte Punkt betrifft insbesondere die Unterscheidung der wahren Adsorption (bloße Anlagerung) von Ionen an Kristallgittern gegenüber dem Platzwechsel zwischen gelösten Ionen und Gitterionen (Permutoide Reaktion, Panethscher Austausch u. dgl.). Nach I. M. Kolthoff[2]) kann von einer wahren Adsorption in solchen Systemen höchstens nur in einem ganz minimalen Maße die Rede sein. Der Verfasser kann diesen Standpunkt von Kolthoff insofern bestätigen, als der direkte Nachweis einer wahren Adsorption von Ionen an kristallinen Oberflächen mit Hilfe der gewöhnlichen physikalisch-chemischen Methoden auch nach hiesigen Erfahrungen meistens nur sehr schwierig oder überhaupt nicht möglich erscheint. Vielleicht dürfte gerade diese Schwierigkeit der Arbeitsmethoden einer der wesentlichsten Gründe sein für die Unstimmigkeit in den Auffassungen verschiedener Autoren betreffend die Ionenadsorption.

Bei der Bearbeitung der in diesen Mitteilungen zu beschreibenden radioaktiven Methode wurden in erster Linie solche aus kristallinen Pulvern und Ionenlösungen bestehenden Zweiphasensysteme vor Augen gehalten, deren Adsorptionsgleichgewichte — wahre Adsorption voraussetzend — den meistens verwendeten (auf Konzentrationsmessungen beruhenden) Meßmethoden so gut wie nicht mehr zugänglich sind. Aber auch in den Fällen, wo die Bestimmung der wahren Ionenadsorption mit Hilfe von Konzentrationsmessungen möglich ist, führt das radioaktive Verfahren oft besser zum Ziel als die Konzentrationsmessungen.

A. Theoretische Vorbemerkungen.

Radioaktive Substanzen wurden bei Untersuchungen von Oberflächenprozessen seit langem herangezogen, insbesondere in den Arbeiten von F. Paneth, K. Fajans, O. Hahn und ihren

[1]) Vgl. hierüber die Polemik zwischen I. M. Kolthoff und L. de Brouckère, Bull. Soc. Chim. Belgique **44**, 625; **45**, 270.

[2]) I. M. Kolthoff und Mc Nevin, J. Amer. chem. Soc. **58**, 725 (1936).

Mitarbeitern[3]). Die Methode dieser Forscher besteht darin, daß dem zu untersuchenden Zweiphasensystem ein geeigneter radioaktiver Körper als Indikator zugesetzt wird, dessen Verteilung zwischen der festen und der flüssigen Phase die Verteilung der betreffenden Atomart zwischen Oberfläche und Lösung indizieren soll. Die Verteilung selbst kann in zahlenmäßiger Beziehung sehr genau mit Hilfe der radioaktiven Strahlung des verwandten Indikators gemessen werden.

Nun kann aber heute festgestellt werden — wie dies auch von I. M. Kolthoff[4]) betont wird — daß ein solcher Verteilungszustand zum allergrößten Teil keine wahre Adsorption darstellt, sondern meistens überwiegend aus elementaren Platzwechselprozessen besteht, wobei je ein Atom der festen Wand in Lösung geht und gleichzeitig an seine Stelle ein anderes Atom aus der Lösung in die Gitteroberfläche eingebaut wird. Außerdem bleibt der ganze Prozeß nicht in der äußersten Oberflächenschicht stehen, sondern verbreitet sich allmählich auch auf tieferliegende Atomschichten des festen Gitters, worauf der Verfasser hingewiesen hat[5]).

Die letzterwähnte allmähliche Einlagerung des radioaktiven Indikators in das Innere des festen Bodenkörpers (die zeitliche „Adsorptionszunahme") wurde lange Zeit hindurch als eine unangenehme Begleiterscheinung beim Arbeiten mit der radioaktiven Indikatormethode angesehen, die eine genaue und streng eindeutige Aussage auf Grund der gemessenen Verteilungskoeffizienten des Indikators eigentlich nie erlaubte. Erst kürzlich konnte der Verfasser den Beweis erbringen[6]), daß gerade diese allmähliche Einlagerung des radioaktiven Indikators in das adsorbierende Pulver sehr wichtige Folgerungen über die adsorptionsfähigen Stellen („Aktivzentren") der festen Oberfläche erlaubt und so auch über die wahre Adsorption zahlenmäßige Aussagen zuläßt.

Es konnten nämlich die Beobachtungen über die genannten Einlagerungsprozesse streng quantitativ gedeutet werden auf Grund folgender Vorstellungen betreffend das Sättigungsgleichgewicht im Zweiphasensystem. Nach der allgemein üblichen Auffassung ist das heterogene Gleichgewicht z. B. zwischen einem salzartigen Bodenkörper und seiner gesättigten Lösung ein kinetisches Gleichgewicht in dem Sinne, daß in der Zeiteinheit eine bestimmte Zahl von Bodenkörperatomen in Lösung geht und zugleich ebensoviele Atome aus der gesättigten Lösung sich an der Oberfläche des Bodenkörpers abscheiden. Das makroskopische Resultat aller dieser Einzelprozesse kann in dem summarischen Bild eines Platzwechsels zwischen einer bestimmten Menge von gelösten Atomen und einer ebenso großen Menge von Bodenkörperatomen zusammengefaßt werden.

Entsprechend der meist üblichen Vorstellung soll dieses summarische Bild des Platzwechsels auch auf die einzelnen Elementarprozesse des heterogenen Gleichgewichtes übertragbar sein. Man sollte sich also vorstellen, daß je ein aus der Lösung an die feste Oberfläche aufprallendes Atom je ein Atom aus der festen Wand herausschlägt und selbst an dessen leer gewordene Stelle in die feste Wand eintritt. Eine derartige Vorstellung liegt z. B. der bekannten Paneth'schen Methode der Oberflächenbestimmung zugrunde, und der Umstand, daß die Paneth'sche Methode in vielen untersuchten Fällen recht gute Resultate liefert, dürfte auf einen richtigen Kern der elementaren Platzwechselvorstellung hindeuten.

Wir kennen aber — insbesondere in heterogenen Systemen mit sehr feindisperser fester Phase — Erscheinungen, die auf Grund der elementaren Platzwechselvorstellung gar nicht erklärt werden können. Es sind dies vor allem die sog. „Reifungsprozesse", bei denen die Umkristallisation des Bodenkörpers eine sehr wichtige Rolle spielt[7]). Aus lauter elementaren Platzwechselprozessen könnte eine solche Umkristallisation nie zustande kommen, und so ist man gezwungen sich vorzustellen, daß in den Elementarprozessen des heterogenen Gleichgewichtes außer den elementaren Platzwechseln auch bloße Anlagerungen von einzelnen Atomen aus der Lösung an gewissen Stellen der festen Wand möglich sind, ohne daß gleichzeitig an derselben Stelle ein Atom der festen Wand abgelöst würde. Anderseits müssen an gewissen anderen Stellen der Grenzschicht einzelne Atome der festen Oberfläche in Lösung gehen, ohne daß gleichzeitig ihre leer gewordenen Plätze durch je ein Atom aus der Lösung besetzt würden. Die Gesamtheit dieser beiden Arten von Einzelprozessen: nämlich Anlagerung von Atomen an gewissen Stellen der

[3]) Vgl. z. B. F. Paneth und W. Vorwerk, Z. physik. Chem. **101**, 445 (1922); K. Fajans und T. Erdey-Gruz, Z. physik. Chem. Abt. A **158**, 97 (1931); O. Hahn und L. Imre, Z. physik. Chem. Abt. A **144**, 161 (1929) usw.

[4]) Zum Beispiel I. M. Kolthoff und E. B. Sandell, J. Amer. chem. Soc. **55**, 2170 (1933).

[5]) L. Imre, Z. physik. Chem. **153**, 127, 262 (1931); **164**, 327 (1933) usw.

[6]) L. Imre, Z. physik. Chem. Abt. A **177**, 409 (1936).

[7]) Vgl. hierüber die systematischen Arbeiten von I. M. Kolthoff und Mitarbeitern, z. B. Proc. Kon. Akad. Wetensch. Amsterdam **40** (1937).

Oberfläche einerseits, Auflösung von Atomen an gewissen anderen Stellen der Oberfläche anderseits wird notwendigerweise in dem Weiterbau des Gitters an gewissen Stellen der Oberfläche und gleichzeitigem Abbau des Gitters an anderen Bezirken der jeweiligen Oberfläche, das heißt in einer Umkristallisation des Bodenkörpers resultieren.

Um also die Erscheinungen im heterogenen System vollständiger als bisher erfassen zu können, müssen wir zwei Arten von Austauschprozessen in dem heterogenen Gleichgewicht unterscheiden. Je ein Atom der Lösung bzw. der festen Oberfläche des Bodenkörpers können 1. einen elementaren Platzwechsel durchführen (Austausch etwa im Sinne von Paneth) oder 2. an zwei verschiedenen Stellen der Oberfläche ausgefällt bzw. abgelöst werden. In dem ersten Fall erfolgt der Austausch je zweier Atome in einem Elementarprozeß, während in dem zweiten Fall der Austausch aus je zwei gesonderten Elementarprozessen — nämlich einer Anlagerung (wahren Adsorption) und einer Ablösung (Desorption) zusammengesetzt ist. Im übrigen sind diese beiden Arten von Austausch einander insofern gleich, als ihre entgegengesetzt verlaufenden Teilprozesse einander statistisch kompensieren und so ihre Gesamtheit ein makroskopisches Lösungsgleichgewicht ausmacht.

Nun wollen wir die zweite Art der soeben charakterisierten Austauscherscheinungen ins Auge fassen. Wie gesagt wurde, besteht ein solcher Austausch aus gesonderten elementaren Anlagerungs- (Adsorptions-) und Ablösungs-(Desorptions-)prozessen. Die Atome, die an diesen Einzelprozessen teilnehmen, verhalten sich ganz unabhängig voneinander, nur statistisch gleichen sie sich aus: es gibt eine bestimmte Wahrscheinlichkeit dafür, daß ein willkürlich herausgegriffenes Ion der Lösung innerhalb der Zeiteinheit an der Oberfläche angelagert (adsorbiert) wird, im regelmäßigen Weiterbau des Gitters an der Adsorptionsstelle, und ebenso gibt es eine andere Wahrscheinlichkeit für die Ablösung eines beliebigen Atoms von der festen Oberfläche. Diese Wahrscheinlichkeiten sind weitgehend unabhängig von der Konzentration der betreffenden gelösten Atome (Lösungsgleichgewicht vorausgesetzt!). Wenn also z. B. im Falle eines binären Salzes als Bodenkörper die Konzentration der einen Ionenart in der Lösung erhöht wird, so werden — entsprechend der Lehre der statistischen Mechanik — mehr Ionen dieser Art aus der Lösung ausgefällt, als von der Wand abgelöst: es kommt eine Konzentrationsabnahme der betreffenden Ionenart in der Lösung zustande, es findet eine Adsorption statt.

Aus diesen Erörterungen ergibt sich also die Folgerung, daß die Größe der wahren Adsorption vorauszusehen ist, wenn wir die Zahl derjenigen Stellen der Oberfläche kennen, an denen im Lösungsgleichgewicht je ein elementarer Weiterbau der Gitteroberfläche infolge der Umkristallisation des Bodenkörpers möglich ist. Solche Stellen der Oberfläche wollen wir als Aktivstellen bezeichnen.

Wenn nun die Zahl solcher Aktivstellen groß ist, dann erfolgt die Umkristallisation des Bodenkörpers schnell: an gewissen Bezirken der festen Oberfläche entstehen neue Flächenstücke, so daß Ionen, die vorher noch in der äußersten Atomschicht der Oberfläche waren, nun von einer neuentstandenen Atomschicht bedeckt, also in die zweite Atomschicht des Bodenkörpers befördert werden; umgekehrt wird an anderen Bezirken die äußerste Atomschicht abgebaut und so gelangen tieferliegende Atome in die außenliegende Atomschicht der festen Wand usw. Wenn wir also einen Teil der Atome markiert denken, z. B. durch ihre radioaktive Eigenschaft, d. h. wenn wir dem System radioaktive Isotope der Bodenkörperatome zusetzen, können wir aus der Geschwindigkeit, mit der diese Indikatoratome in den Bodenkörper einverleibt werden, letzten Endes auf die Zahl der Aktivstellen der Oberfläche schließen.

Die exakte Durchführung dieses Gedankenganges — von deren Einzelheiten hier abgesehen werden möge — führt zu folgenden zahlenmäßigen Beziehungen[8]). Dabei ist vorausgesetzt, daß alle Atome der festen Oberfläche gegen die entsprechenden gelösten Atome austauschbar sind, entweder je in einem einzigen oder je in zwei elementaren Austauschprozessen von der oben beschriebenen Art. Über solche Systeme, in denen nicht alle Atome der festen Oberfläche austauschbar sind, soll im späteren Verlaufe dieser Arbeiten die Rede sein. Außerdem wollen wir uns hier vorläufig auf sog. Selbstadsorptionssysteme beschränken, in denen also das Adsorptiv aus der einen der Atomarten des Bodenkörpers besteht.

Denjenigen Bruchteil des radioaktiven Indikators, der sich zur Zeit t schon in dem Bodenkörper befindet, das heißt mit diesem abfiltrierbar ist, wollen wir mit dem Buchstaben x markieren. Bei nicht allzu großer Umkristallisationsgeschwindigkeit des Bodenkörpers kann x mit recht guter Näherung folgendermaßen dargestellt werden:

$$x = -A_1 \cdot e^{-a_1 t} - A_2 \cdot e^{-a_2 t} + A_3, \qquad (1)$$

[8]) L. Imre, Trans. Faraday Soc. **33**, 571 (1937).

wo A_1, a_1 usw. von den Eigenschaften des Systems abhängige Konstanten sind. Es interessieren uns im besonderen die Geschwindigkeitskonstanten a_1 und a_2. Die erste dieser Konstanten (a_1) gibt die Geschwindigkeit an, mit der das Austauschgleichgewicht zwischen der äußersten Oberflächenschicht des Bodenkörpers und der Lösung erreicht wird; der Zahlenwert dieser Konstanten (a_1) hängt sehr stark von der Oberflächengröße des Bodenkörpers ab. Dagegen hängt der Zahlenwert der anderen Konstanten (a_2), die eben die Geschwindigkeit der Einlagerung des radioaktiven Indikators in die zweite, dritte und tieferen Atomschichten des Bodenkörpers darstellt, nur ganz wenig von der Oberflächengröße des Bodenkörpers ab, so daß die Bedeutung der experimentell gefundenen beiden Geschwindigkeitsgrößen leicht erkannt werden kann[9]). Für unser Problem ist der Zahlenwert von a_2 nötig. In dem besonderen Fall, wenn die Oberflächengröße des Bodenkörpers sehr groß ist und demzufolge das Verteilungsgleichgewicht zwischen der ersten Atomschicht und der Lösung sehr schnell erreicht wird (das heißt, wenn der Zahlenwert von a_1 sehr groß ist), bleibt das erste Glied der rechten Seite von Gl. (1) überhaupt weg. In diesem besonderen Fall läßt sich nur die Einlagerung des Indikators in die zweite, dritte und tieferen Atomschichten experimentell beobachten. Beispiele hierüber siehe in dem experimentellen Teil.

Der Zahlenwert von a_2 hängt folgendermaßen zusammen mit der Wahrscheinlichkeit w der Einlagerung des radioaktiven Indikators in die zweite, dritte und tieferen Schichten des Bodenkörpers:

$$a_2 = (1 + 2k)/(1 + k) \cdot w, \qquad (2)$$

wo k die Verteilungskonstante des radioaktiven Indikators zwischen der ersten Atomschicht des Bodenkörpers und der Lösung darstellt, das heißt:

$$k = \left(1 + 2 \cdot \frac{X}{v \cdot C_0}\right) \Big/ \left(1 + \frac{X}{v \cdot C_0}\right) = (v \cdot C_0 + 2X)/(v \cdot C_0 + X), \qquad (3)$$

wenn mit v das Volumen der Lösung, mit C_0 die Konzentration der Atome des Bodenkörpers in der Lösung und mit X die Zahl der Atome in der Oberflächenschicht des Bodenkörpers bezeichnet wird. Es ist also:

$$a_2 = (v \cdot C_0 + 2X)/(v \cdot C_0 + X) \cdot w \quad \text{oder} \quad w = (v \cdot C_0 + X)/(v \cdot C_0 + 2X) \cdot a_2. \qquad (4)$$

Anderseits ergibt sich bei der exakten Durchführung der obigen Überlegungen (loc. cit.), daß die Zahl der Aktivstellen z im folgenden Verhältnis steht zur Zahl sämtlicher Atome X der äußersten Oberflächenschicht:

$$z/X = (\delta/D \cdot X/F \cdot 1/C_0) \cdot w = (\delta/D \cdot X/F \cdot 1/C_0) \cdot (v \cdot C_0 + X)/(v \cdot C_0 + 2X) \cdot a_2. \qquad (5)$$

Es bedeuten hier: δ = die Dicke der Nernst-Brunner'schen an der festen Oberfläche haftenden Flüssigkeitsschicht; D = die Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Moleküle des Bodenkörpers; F = die Größe der Oberfläche des Bodenkörpers.

Die letztere Größe F kann entweder mikroskopisch bestimmt oder nach der Paneth'schen Methode aus Gl. (3) abgeleitet werden, wenn man die Verteilungskonstante k des Indikators zwischen Bodenkörper und Lösung am Anfang der Einlagerung in die zweite und darunter liegenden Schichten radiometrisch mißt. Aus der Zahl X kann nämlich die Oberfläche F abgeleitet werden durch Multiplizieren mit dem elementaren Oberflächenbedarf Δf je einer Molekel des Bodenkörpers, wobei

$$\Delta f = [M/(6{,}06 \cdot 10^{23} \cdot \sigma)]^{2/3}. \qquad (6)$$

M = Molekülgewicht des Bodenkörpers; σ = spezifisches Gewicht des Bodenkörpers.

Im übrigen sind alle Größen auf der rechten Seite von Gl. (5) bekannt, bis auf die Einlagerungsgeschwindigkeit a_2 des radioaktiven Indikators, die eben mit Hilfe von radioaktiven Messungen sehr einfach und recht genau gemessen werden kann. In Lösungsmitteln von besonderer Zusammensetzung, für welche die Zahlenwerte von D nicht bekannt sind, bestimmt man das Verhältnis δ/D ein für allemal zweckmäßigerweise mit Hilfe von Versuchen über die Auflösungsgeschwindigkeit von Benzoesäurekristallen[10]), wie im experimentellen Teil (Seite 18) auch hierfür einige Beispiele zu finden sind.

Nun läßt sich in der Kenntnis der Zahl der Aktivstellen (z) die ganze Adsorptionsisotherme noch nicht konstruieren, weil ja die Langmuir'sche Isotherme außer z noch eine zweite Konstante b enthält:

$$c/a = 1/z \cdot c + 1/z \cdot b \qquad (7)$$

(c = Konzentration des Adsorptivs in dem Adsorptionsgleichgewicht; a = adsorbierte Menge). Nach E. Hückel[11]) kommt dieser zweiten Konstanten b folgende Bedeutung zu:

$$b = 1/\delta v \cdot e^{E/RT}, \qquad (8)$$

[9]) Eine theoretische Begründung und experimentelle Belegung dieser Tatsache, die eine sehr scharfe gegenseitige Abgrenzung der einzelnen Oberflächenvorgänge erlaubt, soll demnächst a. a. O. erscheinen.

[10]) Nach dem Vorschlage von E. Brunner, Z. physik. Chem. **47**, 56 (1904).

[11]) E. Hückel, Adsorption und Kapillarkondensation (Leipzig 1928), 153.

wo δv = das Phasenvolumen des Adsorptivs in dem adsorbierten Zustand, E = die Adsorptionsenergie, R = die Gaskonstante und T = die abs. Temperatur bedeutet.

Aus der folgenden Betrachtung ergibt sich nun aber, daß in den hier behandelten Systemen zur Kenntnis von b keine weiteren Versuche mehr nötig sind, vorausgesetzt, daß die Adsorption — angefangen von den geringsten Adsorptivkonzentrationen — durch eine einzige Langmuir'sche Isotherme dargestellt wird[12]).

Nähern wir uns der Adsorptivkonzentration Null entlang der Isotherme (7), so daß schließlich nur der radioaktive Indikator als Adsorptiv vorhanden ist, dann wird

$$(c/a)_{c \to 0} \to 1/z \cdot b. \qquad (9)$$

Anderseits verteilt sich unser radioaktiver Indikator zwischen Oberfläche und Lösung in diesem Grenzfalle derart, daß die aus je zwei Elementarprozessen bestehenden Austauschvorgänge (das sind ebensoviele Anlagerungen) sich zur Gesamtzahl aller Austauschprozesse so verhalten wie die Zahl der Aktivstellen (z) zur Gesamtzahl aller Atome der Oberfläche (X), das heißt:

$$a/y : x/y = z/X, \qquad (10)$$

wenn mit y die in der Lösung und mit x die in der Oberfläche befindliche Menge des Indikators bezeichnet wird. Nun ist aber nach Paneth[13]) $x/y = X/Y_0$, wenn Y_0 die in der gesättigten Lösung enthaltene gelöste Menge der Bodenkörpermoleküle bedeutet. Daher hat man:

$$a/y = z/X \cdot X/Y_0 = z/Y_0 \text{ oder } y/a = Y_0/z, \frac{y}{v}\Big/a = \frac{Y_0}{v}\Big/z,$$

das heißt:

$$(c/a)_{c \to 0} = C_0/z \qquad (11)$$

(C_0 = Konzentration der gesättigten Lösung.)

Vergleichen wir die Gl. (11) mit Gl. (9) und (8), so ergibt sich der wichtige Zusammenhang:

$$b = C_0 \quad \text{oder} \quad 1/\delta v \cdot e^{E/RT} = C_0. \qquad (12)$$

Da nun der Temperaturgang der Löslichkeit C_0 des Bodenkörpers durch genau dieselbe Temperaturfunktion gegeben ist (nämlich C_0 = (Konst.) $\cdot e^{-L/RT}$, wo (Konst.)$^{-1}$ = Phasenvolumen, L = Lösungswärme pro ein Ion) wie die linke Seite von Gl. (12), so läßt sich unser Resultat in Worten folgendermaßen ausdrücken: Das Phasenvolumen δv und die Adsorptionsenergie (E) hat im Falle der Selbstadsorption denselben absoluten Wert wie das Phasenvolumen der Atome im Inneren des Bodenkörpers bzw. die Lösungswärme des Bodenkörpers, auf je einen Bestandteil berechnet.

Auf Grund dieses Befundes müssen wir die Aktivstellen energetisch identifizieren mit solchen Stellen der Oberfläche, die von W. Kossel[14]) im besonderen Fall des Steinsalzkristalls als „wiederholbare Lagen" bezeichnet wurden. Geometrisch charakterisiert Kossel diese wiederholbaren Lagen als die Stellen je am Ende einer wachsenden (oder sich ablösenden) Atomreihe entlang einer im Bau (bzw. in Auflösung) begriffenen Gitterebene auf einem Gitterblock. Die Diskussion der Frage, ob eine entsprechende geometrische Definition der Aktivstellen beim Vorhandensein eines Lösungsmittels verallgemeinerungsfähig ist, wollen wir uns für eine spätere Arbeit vorbehalten.

Zusammenfassend ergibt sich also — unter Voraussetzung, daß es sich um eine Selbstadsorption handelt und daß die Langmuir'sche Adsorptionsisotherme gültig ist — folgende Bedeutung für die Konstanten der Isotherme:

$$c/a = 1/z \cdot c + 1/z \cdot C_0. \qquad (13)$$

In dieser Gleichung kommt nur eine einzige unbekannte Größe vor, nämlich die Zahl (z) der Aktivstellen, die eben mit Hilfe des oben diskutierten kinetisch-radioaktiven Verfahrens bestimmt werden kann. Auf Grund solcher radioaktiver Messungen wollen wir nun die Isotherme (13) konstruieren und mit der Erfahrung vergleichen.

B. Experimentelles[15]).

Aus Gründen, die a. a. O. (loc. cit.) diskutiert wurden, schienen auch für die Zwecke der vorliegenden Arbeit feinkristalline Bleisalze als Bodenkörper und dementsprechend das ThB als radioaktiver Indikator am geeignetsten. Aber auch von den vielen untersuchten Bleisalzen erwies sich nur das Bleisulfat als solches, das die im Teil A. aufgestellten Bedingungen einigermaßen erfüllte[16]) und dabei auch noch eine direkte

[12]) Über solche Systeme, bei denen die unmittelbare Anwendung der Langmuir'schen Isothermengleichung zunächst auf gewisse Schwierigkeiten stößt, kommen wir in einer besonderen Arbeit zu sprechen zurück.

[13]) F. Paneth, Z. Elektrochem. **28**, 113 (1922).

[14]) W. Kossel, Leipziger Vorträge **1928**, 1.

[15]) Die weiter unten folgenden Versuche wurden teilweise unter der Mitwirkung von cand. phil. G. Mohar durchgeführt, der über die weitere experimentelle Bearbeitung des Problems in seiner Dissertation berichten wird.

[16]) Unter anderem haben wir, in teilweiser Übereinstimmung mit I. M. Kolthoff und Ch. Rosenblum (J. Amer. chem. Soc. **55**, 2656, 1933) gefunden, daß die Pb^{++}-Ionen der Bleisulfat-Oberfläche gegen gelöste Pb^{++}(ThB)-Ionen in hohem Maße austauschbar sind.

Messung der Adsorption des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions (als Bleinitrat zugesetzt) erlaubte. So konnte man die wahre Adsorption des $Pb^{\cdot\cdot}$-Ions an diesem Körper sowohl mit Hilfe von direkten Konzentrationsbestimmungen wie auch mit der oben dargestellten kinetisch-radioaktiven Methode nachweisen und die in Gl. (13) gegebene Deutung der Isothermenkonstanten (z und $b = C_0$) experimentell direkt prüfen.

Es wurden zwei Bleisulfatpräparate verwandt.

1. Präparat A war das früher schon beschriebene Präp. A mit der spezifischen Oberfläche $= 1{,}20 \cdot 10^3\ cm^2$, entsprechend $X_1 = 1{,}06 \cdot 10^{-6}$ g/Mol. $PbSO_4$ in der Oberfläche eines Grammes Substanz.

2. Präparat B wurde aus Bleinitrat (aus Bleifolien zur Analyse Merck und Salpetersäure zur Analyse Merck bereitet) und aus Schwefelsäure zur Analyse Merck hergestellt. Die entsprechenden, genau äquivalenten, je 0,1 molaren Lösungen in ca. 30proz. Alkohol wurden literweise unter ziemlich schneller Rührung bei gewöhnlicher Temperatur vermischt, die feinpulverigen Niederschläge gesammelt, etwa 5 Monate lang intensiv gewaschen[17]) (teils mit heißem, teils mit kaltem destilliertem Wasser), und dann getrocknet. Leider wurde aber das Präparat beim Trocknen versehentlich etwas zu stark erwärmt, so daß seine Oberfläche ganz leicht oxydiert wurde. Man mußte also die ganze Masse wieder waschen und mit verhältnismäßig starker Salpetersäure behandeln. Nachher wurde das Präparat noch etwa drei Wochen lang mit destilliertem Wasser, dann mit Alkohol gewaschen, schließlich bei Zimmertemperatur unter Vakuum getrocknet und im Exsikkator über gekörntem Chlorkalzium aufbewahrt. Unmittelbar nach der Herstellung schien auch dieses Präparat ziemlich sauber zu sein, im Laufe der Monate zeigte es aber langsam zunehmende Adsorptionsfähigkeit für $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen: ein Zeichen dafür, daß beim Behandeln mit der Salpetersäure geringe Mengen von Wasserstoffionen in die Masse des Präparates eingedrungen waren, die dann allmählich wieder an die Oberfläche herausdiffundierten und dort mit gelösten $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen permutoidähnliche Austauschreaktionen eingingen. Die Brauchbarkeit dieses Präparates C für $Pb^{\cdot\cdot}$-Adsorptionsmessungen war also leider nur sehr beschränkt.

Die mikroskopische Messung lieferte folgende Daten für die spezifische Oberfläche von Präparat C: Durchschnittliche Länge der Teilchen $= 6{,}0 \cdot 10^{-4}$ cm; durchschnittliche Breite der Teilchen $= 5{,}6 \cdot 10^{-4}$ cm; spezifische Oberflächengröße der Teilchen $F_s = 1{,}7 \cdot 10^3$ cm (spez. Gewicht $\sigma = 6{,}23$); spezifische Oberflächengröße, in g/Molen $PbSO_4$ ausgedrückt: $X_s = 1{,}5 \cdot 10^{-6}$. $X_s/F_s = X/F$ (für Bleisulfat überhaupt) $= 8{,}864 \cdot 10^{-10}$ g/Mole pro qcm.

Tabelle I. Einlagerungsgeschwindigkeit des ThB in das Bleisulfat. Bodenkörper: 1,5 g. $PbSO_4$ Präp. A, in 50 ccm 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch[18]). Temperatur: 0° C. Konzentration von $HNO_3 = 0{,}97 \cdot 10^{-4}$ norm.[19]). Rührgeschwindigkeit: 450 Touren pro Minute. Löslichkeit des Bodenkörpers: $0{,}756 \cdot 10^{-8}$ g/Mol. pro ccm[20]).

Zeit in Std.	x gefunden	a_2 in $(Std.)^{-1}$	x berechnet
0,05	0,709	—	0,708
0,10	0,720	1,90	0,718
0,20	0,744	1,90	0,744
0,30	0,761	2,82	0,749
0,45	0,763	1,84	0,763
0,60	0,779	1,87	0,775
0,70	0,779	1,64	0,784
0,90	0,778	1,31	0,794
1,50	0,810	1,09	
6,05	0,806		

Mittelwert von $a_2 = 1{,}80\ (Std.)^{-1}$;
$x_{ber.} = -0{,}118 \cdot e^{-1{,}80 \cdot t} + 0{,}806$;
$k = 2{,}2$; $w = 1{,}06\ (Std.)^{-1}$.

Aus den Daten der Tabellen IV—VI ergeben sich auf Grund der Brunner'schen Formel: $\delta/D = (3F/A) \cdot 10^{-4}$ Tag $\cdot$ cm^{-1} folgende Werte für δ/D: in 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 0° C Temperatur: $112{,}10^{-4}$ Tag $\cdot$ cm^{-1}; in 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 0° C Temperatur: $104 \cdot 10^{-4}$ Tag $\cdot$ cm^{-1}; in 14,74proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 20° C Temperatur: $47{,}4 \cdot 10^{-4}$ Tag $\cdot$ cm^{-1}.

[17]) Das sehr lange Waschen erwies sich unentbehrlich, wenn man die wahre Adsorption auch mit Hilfe von Konzentrationsmessungen nachweisen wollte. Für diesen Zweck brauchte man nämlich große Mengen des Bodenkörpers, und es zeigte sich, daß, wenn das Präparat nicht lange genug gewaschen war, die Konzentration der $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen über einer großen Menge von Bodenkörper eine viel größere Löslichkeit des Salzes vortäuschte, als wenn die Menge des Bodenkörpers klein war, was natürlich jede Adsorptionsbestimmung mit Hilfe von Konzentrationsmessungen illusorisch machte. Nach unseren Erfahrungen kommen diese großen $Pb^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen von Bleinitrateinschlüssen (bei Herstellung des Kristalls) her.

[18]) Alle Daten über die Alkohol—Wasser-Gemische sind in Gewichtsprozenten des Alkohols ausgedrückt.

[19]) Die geringe Menge der Salpetersäure wurde den Suspensionen zugesetzt, um evtl. Kolloidwerden des Indikators, das ja genaue Messungen ganz unmöglich machen könnte, von vornherein zu verhindern. Siehe: O. Hahn und L. Imre, loc. cit.

[20]) Die Löslichkeitswerte wurden mit Hilfe der Hevesy-Paneth'schen Indikatormethode (Z. anorg. allg. Chem. **82**, 323, 1913) gewonnen.

Tabelle II. Einlagerungsgeschwindigkeit des ThB in Bleisulfat. Bodenkörper: 1,5 g $PbSO_4$ Präp. A, in 50 ccm 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch. Temperatur: 0° C. Konzentration von HNO_3: $0{,}97 \cdot 10^{-4}$ norm. Rührgeschwindigkeit: 450 Touren pro Minute. Löslichkeit des Bodenkörpers: $2{,}2 \cdot 10^{-8}$ g/Mole pro ccm.

Zeit in Std.	x gefunden	a_2 in (Std.)$^{-1}$	x berechnet
0,06	0,498	—	0,498
0,10	0,496	—	0,507
0,15	0,514	1,30	0,519
0,20	0,531	1,78	0,526
0,25	0,540	1,76	0,534
0,30	0,546	1,75	0,542
0,40	0,561	1,74	0,556
0,60	0,565	1,21	0,572
0,80	0,588	1,39	0,594
1,00	0,592	1,18	0,605
3,50	0,625		
9,10	0,655		

Mittelwert von $a_2 = 1{,}51$ (Std.)$^{-1}$;
$x_{ber.} = -0{,}155 \cdot e^{-1{,}51 \cdot t} + 0{,}640$;
$k = 0{,}94$; $w = 0{,}61$ (Std.)$^{-1}$.

Tabelle III. Einlagerungsgeschwindigkeit des ThB in Bleisulfat. Bodenkörper: 1,0 g $PbSO_4$ Präp. C, in 50 ccm 14,47proz. Alkohol—Wasser-Gemisch. Temperatur: 20° C. Konzentration von HNO_3: $0{,}97 \cdot 10^{-4}$ norm. Rührgeschwindigkeit: 450 Touren pro Minute. Löslichkeit des Bodenkörpers: $2{,}7 \cdot 10^{-8}$ g/Mole pro ccm.

Zeit in Std.	x gefunden	a_2 in (Std.)$^{-1}$	x berechnet
0,05	0,416	—	0,415
0,10	0,424	1,45	0,427
0,20	0,450	2,36	0,448
0,25	0,451	1,84	0,456
0,30	0,468	2,44	0,464
0,40	0,478	2,30	0,477
0,60	0,494	2,10	0,494
1,00	0,516	2,21	0,515
1,50	0,520		
5,45	0,528		

Mittelwert von $a_2 = 2{,}10$ (Std.)$^{-1}$;
$x_{ber.} = -0{,}127 \cdot e^{-2{,}1 \cdot t} + 0{,}530$;
$k = 0{,}676$; $w = 1{,}50$ (Std.)$^{-1}$.

Diese Zahlenwerte sind aber noch nicht unmittelbar zu gebrauchen, weil die Diffusionskonstante der Benzoesäure etwas höher liegt als die von Bleisulfat. Aus der Diffusionskonstante des Bleinitrates[21]): 0,66 qcm/Tag berechnet sich nämlich die Diffusionskonstante des Bleisulfates mit

[21]) Die Daten wurden aus den Landolt-Börnstein-Tabellen entnommen.

Tab. IV. Auflösungsgeschwindigkeit von kristallisierter Benzoesäure in 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 0° C Temperatur. Gesamtoberfläche der Kriställchen in je einem Versuch: $F = 21{,}83$ qcm (Gewicht: 0,0881 g). Gleichgewichtskonzentration: $C = 24{,}68 \cdot 10^{-6}$ g/Mole pro ccm. Anfangskonzentration: $c_0 = 17{,}97 \cdot 10^{-6}$ g/Mole pro ccm. Volumen der Flüssigkeit: $v = 50$ ccm. Rührgeschwindigkeit: 450 Touren pro Minute.

t in Min.	Konz. der Lösung zur Zeit t in g/Molen pro ccm c	$A = \frac{v}{t} \cdot \log \frac{C-c_0}{C-c}$
8	$19{,}41 \cdot 10^{-6}$	0,654
15	$20{,}23 \cdot 10^{-6}$	0,598
25	$21{,}03 \cdot 10^{-6}$	0,529
40	$21{,}95 \cdot 10^{-6}$	0,489
		Mittelwert: 0,567

Tabelle V. Auflösungsgeschwindigkeit von kristallisierter Benzoesäure in 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 0° C Temperatur. Gesamtoberfläche der Kristalle je in einem Versuch: $F = 21{,}83$ qcm (Gewicht: 0,0881 g). Gleichgewichtskonzentration: $C = 15{,}3 \cdot 10^{-6}$ g/Mole pro ccm. Anfangskonzentration: $c_0 = 11{,}25 \cdot 10^{-6}$ g/Mole pro ccm. Volumen der Flüssigkeit: $v = 50$ ccm. Rührgeschwindigkeit: 450 Touren pro Minute.

t in Min.	Konz. der Lösung zur Zeit t in g/Molen pro ccm c	$A = \frac{v}{t} \cdot \log \frac{C-c_0}{C-c}$
8	$12{,}01 \cdot 10^{-6}$	0,560
15	$12{,}78 \cdot 10^{-6}$	0,685
25	$13{,}40 \cdot 10^{-6}$	0,659
40	$13{,}81 \cdot 10^{-6}$	0,543
		Mittelwert: 0,612

Tabelle VI. Auflösungsgeschwindigkeit von kristallisierter Benzoesäure in 14,74proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 20° C Temperatur. Gesamtoberfläche der Kristallite je in einem Versuch: $F = 21{,}83$ qcm (Gewicht: 0,0881 g). Gleichgewichtskonzentration: $C = 41{,}45 \cdot 10^{-6}$ g/Mole pro ccm. Anfangskonzentration: $c = 31{,}93 \cdot 10^{-6}$ g/Mol. pro ccm. Volumen der Lösung: $v = 50$ ccm. Rührgeschwindigkeit: 450 Touren pro Minute.

t in Min.	Konz. der Lösung zur Zeit t in g/Molen pro ccm c	$A = \frac{v}{t} \cdot \log \frac{C-c_0}{C-c}$
5	$34{,}52 \cdot 10^{-6}$	1,383
10	$36{,}48 \cdot 10^{-6}$	1,411
18	$38{,}19 \cdot 10^{-6}$	1,284
30	$39{,}83 \cdot 10^{-6}$	1,284
		Mittelwert: 1,341

Hilfe der Nernst'schen Formel: $D = (\text{Konst.}) \cdot \frac{u \cdot v}{u + v} \cdot \nu \cdot RT$ (u, v = Ionenbeweglichkeiten, ν = Zahl der Mole pro Einheit der Elektrizität) der Zahlenwert 0,526 qcm/Tag, während die Diffusionskonstante der Benzoesäure 0,75 qcm/Tag beträgt. Die obigen Zahlenwerte sind also noch mit dem Verhältnis 0,75/0,526 zu multiplizieren; wollen wir δ/D außerdem in (Stunden · cm^{-1})-Einheiten ausdrücken (um die Zahlen den obigen radioaktiven-kinetischen Messungen anzupassen), so müssen wir noch mit 24 multiplizieren, und so erhalten wir schließlich folgende Zahlenwerte für δ/D in unseren Bleisulfatsystemen: in 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 0° C Temperatur: 0,395 Stunden · cm^{-1}; in 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 0° C Temperatur: 0,3675 Stunden · cm^{-1}; in 14,74proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 20° C Temperatur: 0,168 Stunden · cm^{-1}.

Unter Zugrundelegung dieser Zahlenwerte leiten sich her nach der Formel (5) (Seite 15) die folgenden Werte für den „aktiven Bruchteil" (z/X) der hier verwendeten Bleisulfatoberflächen aus den Daten der Tabellen I—III: in 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präp. A: $z/X = 4{,}9 \cdot 10^{-2}$; in 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präp. A: $z/X = 9{,}03 \cdot 10^{-3}$; in 14,74proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präp. C: $z/X = 8{,}27 \cdot 10^{-3}$.

Nimmt man also die auf Seite 17 angeführten Oberflächengrößen als Grundlage an[22]), so berechnen sich folgende Werte für die Zahl der Aktivstellen (z), in Gramm/Molen ausgedrückt: in 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präp. A, 10 g: $z = 5{,}190 \cdot 10^{-7}$; in 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präp. A, 20 g: $z = 1{,}914 \cdot 10^{-7}$; in 14,74proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präp. C, 20 g: $z = 2{,}500 \cdot 10^{-7}$.

Nach Gl. (13) (Seite 16) und unter Berücksichtigung der in den Tabellen I—III gegebenen Löslichkeitsdaten ergeben sich also folgende numerische Isothermenformeln für die Adsorption von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen (c in g/Molen pro Lit. ausgedrückt):

In 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präparat A, 10 g, 0° C Temperatur: $c/a = 1{,}93 \cdot 10^6 \cdot c + 14{,}6$, oder wenn das Adsorptionsvolumen 50 ccm (d. h. 0,05 Liter) beträgt:

$$\text{Adsorption in Proz.} = 100 \cdot a/(0{,}05\,c + a) = 100/[1 + 0{,}05\,(1{,}93 \cdot 10^6 \cdot c + 14{,}6)]. \quad (14)$$

[22]) Wir haben die mikroskopischen Messungen zugrunde gelegt, weil wir vorläufig kein allgemeingültiges Kriterium dafür haben, ob im konkreten Falle die Paneth'sche Oberflächenbestimmung prinzipiell absolut genau ist; vereinzelte Beobachtungen zeigen, daß sie oft viel zu viel niedrige Werte liefert.

In 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präparat A, 20 g, 0° C Temperatur: $c/a = 5{,}22 \cdot 10^6\, c + 115$, oder wenn das Adsorptionsvolumen 50 ccm beträgt:

$$\text{Adsorption in Proz.} = 100 \cdot a/(0{,}05\,c + a) = 100/[1 + 0{,}05\,(5{,}22 \cdot 10^6 \cdot c + 115)]. \quad (15)$$

In 14,74proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, $PbSO_4$ Präparat C, 20 g, 20° C Temperatur: $c/a = 4 \cdot 10^6 \cdot c + 108$, oder im Falle von je 50 ccm Adsorptionsvolumen:

$$\text{Adsorption in Proz.} = 100 \cdot a/(0{,}05\,c + a) = 100/[1 + 0{,}05\,(4 \cdot 10^6 \cdot c + 108)]. \quad (16)$$

Diese berechneten Adsorptionswerte wollen wir nun mit den entsprechenden Resultaten der direkten Adsorptionsmessungen vergleichen.

Aus den Formeln ist gleich herauszulesen, daß man eine meßbare Adsorption überhaupt nur bei Konzentrationen hoffen konnte, die nicht größer sind als einige wenige 10^{-5} g/Mole pro Liter. Glücklicherweise ist die Messung der Konzentrationen von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen in diesem Gebiet mit Hilfe des photoelektrischen Kolorimeters, das zu Adsorptionsmessungen vom Verfasser auch schon früher herangezogen wurde, noch mit ziemlicher Genauigkeit durchführbar. Einzelheiten über die Ausführung der Adsorptionsmessung mit Hilfe dieses Apparates sind a. a. O. beschrieben[23]), hier mögen nur einige ergänzende Bemerkungen gemacht werden über die Berücksichtigung der Löslichkeit des Bodenkörpers.

Das zu adsorbierende $Pb^{\cdot\cdot}$-Ion wurde den Systemen auch hier in Form von Bleinitrat zugesetzt und die Versuchslösungen wurden zunächst natürlich mit dem Bodenkörper bei der betreffenden Temperatur gesättigt. Man mißt die Gesamtkonzentration der Lösung C_0^* (= Löslichkeit des Bodenkörpers + Anfangskonzentration des zu adsorbierenden Bleinitrates), dann erfolgt der Adsorptionsversuch, nach dessen Beendigung wieder eine Messung der Gesamtkonzentration von $Pb^{\cdot\cdot}$-Ionen erfolgt: C^*. Um nun die Konzentrationsänderung C_0^*—C^* in Prozenten der Adsorption ausdrücken zu können, müssen wir beachten, daß infolge der Adsorption des Bleinitrates auch die Löslichkeit des Bodenkörpers eine Veränderung erlitt. Es wurde also derart verfahren, daß man das Löslichkeitsprodukt L durch C^* dividierte: $L/C^* = c^*$; der Wert von c^* entspricht der Löslichkeit des Bodenkörpers in dem Adsorptionsgleichgewicht. Der Unterschied C^*—$c^* = c$ gibt also die Konzentration des Adsorptivs (Bleinitrates) in dem Adsorptionsgleichgewicht an; wenn nun die Konzentration des

[23]) L. Imre, loc. cit.

zugesetzten Bleinitrates vor dem Adsorptionsversuch c_0 betrug, so ist also das Maß der Adsorption in Prozenten ausgedrückt: $p = 100 \cdot \frac{c_0 - c}{c_0}$. Wenn die Löslichkeit des Bodenkörpers vernachlässigbar klein ist gegenüber dem Adsorptionswerte, so ist natürlich $p = 100 \cdot \frac{C_0^* - C^*}{C^*}$.

In den Tabellen VII—IX sind die Resultate von Adsorptionsmessungen zusammengestellt, die unter dem soeben erörterten Gesichtspunkt ausgeführt wurden; die Tabellen enthalten auch die theoretisch, mit Hilfe der Gl. (14) bis (16) berechneten Adsorptionswerte.

Tabelle VII. Adsorption von Bleinitrat an Bleisulfat. Bodenkörper: 10 g $PbSO_4$ Präp. A, in 50 ccm 22,73proz. Alkohol—Wasser-Gemisch bei 0° C Temperatur.

c_0 in g/Molen	c pro Liter	Adsorption in Proz. gefunden	berechnet
$2{,}00 \cdot 10^{-5}$	$1{,}25 \cdot 10^{-5}$	37,5	33,4
$3{,}50 \cdot 10^{-5}$	$2{,}80 \cdot 10^{-5}$	20,0	23,5
$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	$4{,}20 \cdot 10^{-5}$	16,0	19,2
$8{,}00 \cdot 10^{-5}$	$7{,}05 \cdot 10^{-5}$	11,9	10,6
$12{,}50 \cdot 10^{-5}$	$11{,}50 \cdot 10^{-5}$	9,4	9,5
$20{,}00 \cdot 10^{-5}$	$18{,}40 \cdot 10^{-5}$	8,0	5,1

Tabelle VIII[24]). Adsorption von Bleinitrat an Bleisulfat. Bodenkörper: 20 g $PbSO_4$ Präp. A, in 50 ccm 15,49proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, bei 0° C Temperatur.

c_0 in g/Molen	c pro Liter	Adsorption in Proz. gefunden	berechnet
$2 \cdot 10^{-5}$	$1{,}78 \cdot 10^{-5}$	11,0	9,8
$3 \cdot 10^{-5}$	$2{,}69 \cdot 10^{-5}$	10,3	7,9
$5 \cdot 10^{-5}$	$4{,}64 \cdot 10^{-5}$	7,2	5,6

Tabelle IX. Adsorption von Bleinitrat an Bleisulfat. Bodenkörper: 20 g $PbSO_4$ Präp. C, in 50 ccm 14,47proz. Alkohol—Wasser-Gemisch, bei 20° C Temperatur.

c_0 in g/Molen	c pro Liter	Adsorption in Proz. gefunden	berechnet
$2{,}50 \cdot 10^{-5}$	$2{,}12 \cdot 10^{-5}$	15,6	8,9
$3{,}50 \cdot 10^{-5}$	$2{,}95 \cdot 10^{-5}$	15,7	7,3
$5{,}00 \cdot 10^{-5}$	$4{,}54 \cdot 10^{-5}$	9,2	6,1
$7{,}00 \cdot 10^{-5}$	$5{,}96 \cdot 10^{-5}$	14,8	5,3
$9{,}00 \cdot 10^{-5}$	$8{,}91 \cdot 10^{-5}$	9,5	4,6
$12{,}00 \cdot 10^{-5}$	$11{,}93 \cdot 10^{-5}$	7,0	3,6

[24]) Leider konnten mit dem Präparat A nur noch diese drei Versuche gemacht werden, weil keine weiteren Vorräte mehr aus diesem Präparat vorhanden waren.

Im allgemeinen ist die Übereinstimmung recht gut, bis auf die Daten der Tabelle IX. Aber auch die in dieser Tabelle zu beobachtenden Abweichungen rühren kaum von evtl. Ungenauigkeiten der radioaktiven Meßmethode her, vielmehr sind sie in dem ungenügenden Reinheitsgrade des Bodenkörpers begründet. Es ist nämlich mehr als wahrscheinlich, daß das Präparat C von der Herstellung her (siehe die Bemerkungen auf Seite 17) winzige Spuren von H^+-Ionen enthielt und der permutoide Austausch von Pb^{++}-Ionen gegen diese H^+-Ionen eine etwas höhere Adsorption vortäuschte. In unseren kinetisch-radioaktiven Messungen kommen aber solche permutoide Austauscheffekte nicht zum Ausdruck, und deshalb zeigen die aus den radioaktiven Messungen hergeleiteten, wahren Adsorptionswerte im Falle eines unreinen Bodenkörpers kleinere oder größere Abweichungen von den Ergebnissen der direkten Konzentrationsmessungen.

C. Diskussion und Zusammenfassung.

Obgleich das bisher gesammelte experimentelle Material noch allzu spärlich ist, um ein endgültiges und allgemeines Urteil über die praktische Brauchbarkeit der in dieser Mitteilung beschriebenen, kinetisch-radioaktiven Methode der Adsorptionsmessung aussprechen zu können, so sind immerhin schon jetzt einige Vorteile derselben festzustellen. Vor allem kann man mit Hilfe dieser Methode auch die Adsorption an verhältnismäßig leichter löslichen Salzen noch gut und bequem messen, weil es dabei nicht auf die prozentuelle Veränderung von Konzentrationen ankommt. Dagegen versagen alle übrigen Methoden vollkommen, wenn die Änderung der Konzentration infolge von Adsorption z. B. nur Bruchteile von Promille ausmacht, wie es schon bei den mäßig gewachsenen Bleisulfat- oder Bleijodidkriställchen im Wasser tatsächlich der Fall ist. Nun scheinen gerade solche, verhältnismäßig leichter lösliche, und noch mehr die aus einfachen Ionen bestehenden polaren Kristalle bedeutend für die Adsorption zu sein, weil solche Kristalle auch den theoretischen Überlegungen zugänglich sind, und so bieten die an ihren Oberflächen vor sich gehenden Erscheinungen mehr Möglichkeit für die Aufklärung des Adsorptionsmechanismus als die sehr stark adsorbierenden, aber meistens kompliziert zusammengesetzten Körper. Aus diesem Gesichtspunkt ist wohl auch die Fähigkeit dieser radioaktiven Methode vorteilhaft, sehr scharf zwischen permutoiden Austauscheffekten und wahrer Adsorption unterscheiden zu können.

Auf Grund unserer bisherigen Erfahrungen

können wir in Selbstadsorptionssystemen nur diese beiden Arten von Adsorption — entsprechend unseren beiden Modellen des Atomplatzwechsels in ein-elementaren bzw. zwei-elementaren Prozessen — unterscheiden, im Gegensatz zu I. M. Kolthoff und Wm. M. Mac Nevin[25]), die in 50proz. Alkohol—Wasser-Gemisch eine andere Art Adsorption von Ba··-Ionen an Bariumsulfat zu finden glauben als im Wasser. In unseren obigen Experimenten liegt ein ähnlicher Fall vor, wie das erwähnte Beispiel von Kolthoff und Mac Nevin: der Zusatz von Alkohol erhöht die Adsorptionsfähigkeit des Bleisulfates gegenüber Pb··-Ionen. Für diese erhöhte Adsorption gelten aber alle unseren Überlegungen augenscheinlich ebensogut, wie für die Adsorption in reinem Wasser. Es ist die Aufgabe weiterer Experimente, zu entscheiden, ob in anderen Systemen auch unsere Methoden eine Unterteilung der Adsorptionserscheinungen erlauben.

Im Falle des Bleisulfates läßt sich unsere radioaktive Methode allerdings sehr gut anwenden, gleichgültig, ob es sich um die Adsorption in reinem Wasser oder in Alkohol—Wasser-Gemischen handelt. Permutoidähnliche Austauscheffekte indiziert aber diese Methode nicht.

[25]) J. M. Kolthoff und Wm. Mac Nevin, J. Amer. chem. Soc. **58**, 1543 (1936).

Aus den Chemischen Instituten der Universitäten Münster (Westf.) und Rostock.

Über den Kationenaustausch an Tonmineralien.

*Von Ulrich Hofmann und Kurt Giese.**) (Eingegangen am 5. Februar 1939)

Der Kationenaustausch an Tonmineralien hat in der letzten Zeit vielfache Bearbeitung gefunden. Wir nennen hier nur die grundlegenden Arbeiten von G. Wiegner und seiner Schule (20, 21, 22, 27, 28, 30) sowie von C. E. Marshall (24) über die Gesetzmäßigkeiten des Austausches, die Untersuchungen von C. W. Correns und Mitarbeitern (4, 5), von A. Jacob und U. Hofmann (15), sowie R. E. Grim (18) über die Bedeutung des Basenaustauschvermögens für die Eigenschaften von Böden, den Hinweis von P. Vageler, K. Endell und U. Hofmann (8, 9) auf die Beziehungen zwischen dem Basenaustausch und den Eigenschaften der keramischen Tone und insbesondere die Untersuchungen über die Bestimmung der Menge und Art der austauschfähigen Kationen von P. Vageler (29) und F. Alten (1, 2).

Die austauschfähigen Kationen eines Tones lassen sich durch den Umtausch gegen andere, analytisch geeignete Kationen bestimmen. Die Gesamtmenge erhält man dabei als Grenzwert, — aber erst bei großem Überschuß des Eintauschmittels, da das Umtauschgleichgewicht nur dann annähernd vollständig auf der Seite des Umtausches liegt.

Die Gesamtmenge der austauschfähig gebundenen, basenbildenden Kationen (z. B. Ca, Mg, Na, K u. a.) bezeichnet man als *S*-Wert, die Gesamtmenge aller austauschfähig gebundenen Kationen (einschließlich der H-, Al- und entsprechende Kationen, die als (H + Al-)Wert bezeichnet werden) als *T*-Wert. Beide Werte werden meist in mval je 100 g trockener Substanz angegeben.

Die sichere Bestimmung des *S*- und *T*-Wertes ist schwierig. Man kann dazu den Ton erschöpfend mit einer geeigneten Salzlösung auswaschen und dann in den gesammelten Filtraten die austauschbaren Kationen bestimmen. Diese Methode ist sehr zeitraubend und analytisch schwierig, weil die Kationen in einer sehr großen Menge der Salzlösung bestimmt werden müssen. Zudem müßte zur Korrektur die Menge der dem Ton beigemengten löslichen Salze bestimmt werden.

Gelegentlich ist man auch so vorgegangen, daß alle austauschfähigen Kationen des Tons durch Elektrodialyse durch H-Ionen ersetzt wurden, und deren Menge dann durch Titration mit Lauge ermittelt wurde. Diese Methode ist aber bedenklich, weil durch die Elektrodialyse aus Tonen, z. B. aus Bentoniten, bevor die austauschfähigen Kationen vollständig entfernt sind, bereits andere Kationen, die im Kristallgitter nicht austauschfähig gebunden waren, in sehr beträchtlicher Menge herausgelöst werden, wodurch die Eigenschaften des ursprünglichen Tons in irreversibler Weise verändert werden.

Als Schnellverfahren zur Bestimmung des *S*- und *T*-Wertes wird häufig die von P. Vageler und F. Alten (29, 1) ausgearbeitete Methode angewendet. Sie bestimmt mit zwei verschie-

*) Doktor-Dissertation von K. Giese in der Philosophischen Fakultät der Universität Rostock, November 1937.

denen Mengen einer Eintauschlösung von konstanter Konzentration zwei Werte für den Eintausch und extrapoliert aus diesen mit einer empirisch ausgeprobten Gleichung die Gesamtmenge an austauschfähigen Kationen. Die Fehlergrenze dieser rechnerischen Extrapolation ist freilich ziemlich groß. Sie kann 10 Proz. des Endwertes überschreiten.

Eine genauere Ermittlung des Endwertes ist zu erwarten, wenn man so viele einzelne Eintauschwerte bestimmt, daß eine sichere graphische Extrapolation der Eintauschkurve gelingt. Wir haben darum hier versucht, auf diese Weise den *S*- und *T*-Wert verschiedener wichtiger Tone so genau wie möglich zu bestimmen. Zugleich wollten wir dabei prüfen, ob sich nicht bei den verschiedenen Tonen durch geeignete Wahl der Konzentration und Menge des Eintauschmittels eine direkte Bestimmung des Endwertes oder eines ihm sehr nahe liegenden Austauschwertes ausführen läßt, die dann als schnelle, für praktische Bedürfnisse geeignete und genaue Methode zur Ermittlung des *S*- und *T*-Wertes dienen könnte.

Zur Untersuchung wurden Tone gewählt, die möglichst rein aus einem Vertreter der Mineralgruppen bestanden, die sehr häufig die Grundlage der Tonsubstanz bilden: Montmorillonit, glimmerartiges Tonmineral und Kaolinit.

Zur Verfügung standen uns:

als Montmorillonitton: Deutscher Ca-Bentonit von Geisenheim [beschrieben u. a. bei E. Maegdefrau und U. Hofmann (17)],

als Ton mit glimmerartigem Tonmineral: Ton von Sárospatak [beschrieben bei E. Maegdefrau und U. Hofmann (16)],

als Kaolinittone: Hettenleidelheimer Ton, als hochplastischer feuerfester Ton,
Zettlitzer Standard-Kaolin, als feinkeramischer Kaolin [beide beschrieben u. a. bei K. Endell, U. Hofmann und D. Wilm (9)],
Schönhaider Kapselerde, als grobkristalliner unplastischer Kaolin [beschrieben von E. Kieffer (23)].

Auf die Schönhaider Kapselerde machte uns Herr F. Kieffer, Selb, in dankenswerter Weise aufmerksam. Wir verwandten eine Siebfraktion, die aus Kristallblättchen von etwa 0,01 bis 0,1 mm ⌀ bestand.

Bei den anderen Mineralien waren unter dem Mikroskop keine Kristallformen zu erkennen.

Bis auf den Zettlitzer Standard-Kaolin lagen alle Tone im natürlichen, nicht aufbereiteten Zustand vor. Zettlitzer Kaolin war feingemahlen. Ton von Sárospatak, Bentonit von Geisenheim und Hettenleidelheimer Ton mußten erst durch kurzes Mahlen in einer Hartporzellankugelmühle zerkleinert werden. Verwendet wurde von ihnen die Siebfraktion zwischen 2500 und 3600 Maschen.

Da zu den Untersuchungen verhältnismäßig große Mengen benötigt wurden, mußten die Tone im Anlieferungszustand verwendet werden, in dem sie teilweise noch geringe Beimengungen von Quarz u.a.m. besaßen. Daher weichen die Analyse (Tab. I) und der Röntgenbefund z. T. etwas ab von den Angaben, die an besonders gereinigtem Material erhalten worden waren.

Tabelle I.
Analysen der untersuchten Tone.

	Ca-Bentonit von Geisenheim, bei 1000° gegl.	Ton von Sárospatak, bei 105° getr.	Hettenleidelheimer Ton, bei 105° getr.	Zettlitzer Standard-Kaolin, bei 105° getrocknet	Schönhaider Kapselerde, bei 105° getr.
SiO_2	67,2	53,8	49,5	46,1	52,4
Al_2O_3	25,8	29,0	35,9	39,3	34,3
Fe_2O_3	2,3	0,2	1,3	0,8	0,3
TiO_2	—	0,1	0,1	—	—
CaO	2,6	0,6	0,6	0,2	0,2
MgO	3,4	2,6	0,5	0,0	0,2
Na_2O	0,3	0,3	1,0	0,1	0,7
K_2O		6,9		0,1	
H_2O	—	5,7	11,6	13,3	12,1
Summe:	101,6	99,2	100,5	99,9	100,2

Röntgenuntersuchung.

Zur Charakterisierung der Tonminerale, die die Grundsubstanz unserer Tone ausmachen, sei hier die Röntgenuntersuchung beschrieben.

Die Aufnahmen wurden nach dem Debye-Scherrer-Verfahren angefertigt. Als Röntgenstrahlung diente $Cu K_\alpha$-Strahlung. Die β-Strahlung war durch ein Nickelfilter ausgefiltert. Der Filmradius der zylinderförmigen Kammern betrug $90/\pi$ mm. Die Substanzen wurden in Markröhrchen von 0,4 mm ⌀ gefüllt.

Infolge der verhältnismäßig geringen Auflösung dieser kleinen Kammern sind z. B. beim Kaolinit einige nahe beieinander liegende Interferenzen nicht getrennt. Doch stört dieses im vorliegenden Fall die Identifizierung nicht. Eine genauere Untersuchung der Röntgeninterferenzen des Bentonits und des Glimmers von Sárospatak haben wir früher beschrieben (16, 17). Der Primärstrahl war durch besondere Schirmchen so schmal abgeschirmt, daß Interferenzen bis zu $d = 20$ Å noch aufgenommen wurden.

Die Tabelle II bringt die Intensitäten und die Netzebenenabstände d der Interferenzen bis zu $d = 1{,}23$ Å. In der dritten Spalte ist jeweils die Indizierung der Interferenzen des vorherrschenden Tonminerals angegeben. Die von Verunreinigungen stammenden Interferenzen sind besonders gekennzeichnet.

Neben der Gesamtheit der Interferenzen

Tabelle II. Röntgeninterferenzen der untersuchten Tone.

Die Indizierung gilt für die Interferenzen des vorherrschenden Tonminerals, für Kaolinit nach J. W. Gruner (19), für Glimmer von Sárospatak und für Montmorillonit nach E. Maegdefrau und U. Hofmann (16, 17).

Die Verunreinigungen sind gekennzeichnet mit: Q = Quarz, K = Kalkspat, G = glimmerartige Beimengung, * = in Punkte aufgelöste Interferenz. Dort, wo sich Interferenzen verschiedener Mineralien überdecken, ist meist nur das vorherrschende Mineral angegeben.

	Intensit.	d in Å	Indizierung
a) Ca-Bentonit von Geisenheim (lufttrocken)	s st	14,7	001
	s sch	4,9	003
	m	4,5	11
	s sch	2,9	005
Indizierung für Montmorillonit	m	2,6	13
	s s sch	2,2	22
	sch	1,69	24
Weiter einzelne Punkte v. Quarzinterferenzen	m	1,50	33
	sch	1,29	26
	sch	1,25	42
b) Ton von Sárospatak	m	10,1	002
	s sch	5,0	004
	m	$4{,}4_5$	110, 111
	s sch*	4,3	Q
	s sch	3,6	113
	sch*	3,3	Q, 006
Indizierung für Glimmer von Sárospatak	s sch*	$3{,}0_5$	115, K
	st	$2{,}5_5$	130, 131
	s sch	$2{,}4_5$	008
	sch	2,38	117
	s sch	2,24	220, 221
	sch	2,13	223
	sch	2,00	224, 136, 0010,
	s sch*	1,80	Q, K [119
	s sch	1,69	240, 241
	sch	1,63	0012, 243
	st	1,50	246, 330, 331
	s sch	1,36	Q
	m	1,29	260, 261, 2410
	s sch	1,24	420, 421
c) Hettenleidelheimer Ton	s sch	10,2	G
	m	7,2	002
	st	4,4	110, $11\bar{1}$
	m	3,6	004
	sch*	$3{,}3_5$	Q
	m — st	$2{,}5_5$	114, 130
Indizierung für Kaolinit	sch	2,45	$20\bar{2}$, $13\bar{2}$
	m	2,34	132
	s sch	2,20	G
	s sch	2,12	G
	sch	1,98	134
	s s sch*	1,81	Q
	m	1,66	240, 136
	s sch*	1,53	Q
	st	1,48	060, $33\bar{2}$
	s s sch	1,45	330, 062

Tabelle II (Fortsetzung).

	Intensit.	d in Å	Indizierung
	s sch*	1,37	Q
	s s sch	1,34	208
	sch	1,28	
	sch	$1{,}23_5$	
d) Zettlitzer Standard-Kaolin	s s sch	10,2	G
	st	7,15	002
	m	4,39	110, $11\bar{1}$
	sch	4,16	021
	s sch	3,90	$11\bar{2}$, 111
Indizierung für Kaolinit	m	3,58	004
	s sch*	3,35	Q
	s s sch	3,05	113
	m	2,55	114, 130
	m	2,50	$20\bar{2}$, $13\bar{2}$
	m	2,34	132
	sch	2,28	$20\bar{4}$
	s s sch	2,21	$22\bar{2}$
	sch	1,99	134
	s s sch	1,92	$20\bar{6}$, 204
	s s sch	1,84	136
	s s sch	1,80	008
	m	1,66	240, 136
	s sch	1,62	$20\bar{8}$
	s s sch	1,59	$24\bar{4}$
	s sch	1,55	312, $13\bar{8}$
	m — st	1,48	060, $33\bar{2}$
	s sch	$1{,}45_5$	330, 062
	s s sch	1,37	064
	s s sch	$1{,}33_5$	208
	s sch	$1{,}30_5$	$13\,\bar{1}0$
	s sch	$1{,}28_5$	
	s sch	1,25	
e) Schönhaider Kapselerde	st	7,2	002
	m — st	4,37	110, $11\bar{1}$
	sch*	4,29	Q
	m	3,60	004
	sch*	3,36	Q
Indizierung für Kaolinit	m	2,55	114, 130
	m	2,50	$20\bar{2}$, $13\bar{2}$
	m	2,34	132
	sch	2,00	134
	s sch*	1,83	Q
	m	1,68	240, 136
	sch*	1,55	Q
	m — st	1,49	060, $33\bar{2}$
	s sch	1,47	330, 062
	sch*	1,38	Q
	s s sch	1,31	$13\,\bar{1}0$
	s sch	1,29	
	s sch	1,24	

dienten zur Charakterisierung der Tonmineralien insbesondere folgende Merkmale[1]):

Bei Montmorillonit die durch innerkristalline Quellung bedingte reversible Änderung der Lage der (001)-Interferenz je nach dem Wassergehalt von etwa 12 Å bis über 18 Å bei Zimmertemperatur, bei Kaolinit das Verschwinden der (002)-Interferenz (7,2 Å) und der meisten anderen Interferenzen beim Erhitzen auf 500°, für die glimmerartige Struktur des Glimmers von Sárospatak die unveränderte Lage aller Interferenzen, insbesondere der (002)-Interferenz (10,1 Å), bei verschiedener Feuchtigkeit, sowie die Sichtbarkeit fast aller Interferenzen nach Erhitzen auf 900°. Über die Unterscheidung dieses Glimmers im Röntgenbild von Muskovit, Biotit und anderen Glimmern vgl. die frühere Untersuchung von Maegdefrau und Hofmann (16).

Für die Zusammensetzung der Tone ergibt sich folgender Befund:

Ca-Bentonit von Geisenheim: Montmorillonit, Spuren von Quarz.

Ton von Sárospatak: Glimmer von Sárospatak, geringe Mengen Quarz und Kalkspat.

Hettenleidelheimer Ton: Kaolinit, geringe Mengen eines glimmerartigen Minerals, sehr geringe Mengen Quarz.

Zettlitzer Standard-Kaolin: Kaolinit, geringe Mengen eines glimmerartigen Minerals, Spuren von Quarz.

Schönhaider Kapselerde: Kaolinit, geringe Mengen Quarz.

Bestimmung der *S*- und *T*-Werte.

Bestimmung des *S*-Wertes.

Die *S*-Werte wurden durch Eintausch mit NH_4Cl-Lösung bestimmt. Die analytische Methode ist bei F. Alten (1) beschrieben. Wir haben sie mit einigen zweckmäßigen Änderungen angewendet.

Die Tone wurden bei 105° getrocknet und in verschiedenen Einwaagen von 25—100 g, je nach der erwarteten Größe des *S*-Wertes und des Suspensionsvolumens, angesetzt.

Diese Einwaagen wurden in Flaschen mit verschiedenen Mengen NH_4Cl-Lösung wechselnder Konzentration versetzt, wie aus den Tabellen III—VII ersichtlich ist. Zum Umtausch wurden die Proben etwa 12 Stunden geschüttelt und mehrere Tage stehen gelassen. Dann wurde die über dem Suspensionsvolumen stehende Lösung filtriert. Ein Teil, meist 20 oder 25 cm³ des Filtrats wurden abpipettiert und in diesen die NH_4·-Restkonzentration bestimmt. Wir arbeiteten dabei nach der Formaldehydmethode mit „Formalin säurefrei", Scheering-Kahlbaum, und titrierten die durch Zersetzung des Ammonchlorids in Freiheit gesetzte Salzsäure. Im einzelnen wurden die Angaben in Kolthoff, Maßanalyse II, 159, berücksichtigt.

Wenn die Filtrate alkalisch waren, was durch Hydrolyse des Tonkomplexes oder durch beigemengte alkalisch reagierende Substanzen verursacht sein konnte, wurden sie vor der NH_4·-Bestimmung gegen Bromthymolblau neutralisiert. Man erhält sonst einen zu hohen *S*-Wert, da die Alkalien einen Teil der dem NH_4Cl entsprechenden HCl neutralisieren.

Wenn die Filtrate sauer waren, was durch austauschfähig gebundene saure Kationen ($H^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ u. a.) verursacht sein konnte, wurde nicht neutralisiert, da man sonst durch Mitberücksichtigung dieser Ionen einen zu hohen Eintauschwert erhält.

Tabelle III.

Ca-Bentonit von Geisenheim.

NH_4·-Eintausch und „Salzfreie Wasserhaut".

Konz. der NH_4Cl-Lösung	NH_4·-Angebot	NH_4·-Eintausch ohne	NH_4·-Eintausch unter Berücksichtigung der „salzfreien Wasserhaut"	„Salzfreie Wasserhaut"	Bei der Best. angew. Menge Ton
in n	in mval	in mval	in mval	in cm³	in g
0,05	40	21,2	22,4	46,4	25
0,1	80	38,3	40,4	40,8	25
0,2	160	59,2	63,5	35,0	25
0,3	240	71,6	78,0	30,8	25
0,4	320	79,8	86,7	24,0	25
0,5	400	81,9	91,3	24,3	25
0,6	480	83,8	95,5	23,6	25
0,75	600	83,8	95,2	17,6	25
1,0	800	88,0	99,0	12,6	25
1,5	1200	83,2	100,4	12,4	25
0,1	160	51,4	54,2	41,0	25
0,2	400	76,0	81,7	35,0	25
0,2	600	79,9	85,6	35,0	25
0,3	240	71,3	78,4	33,1	25
0,5	300	80,8	91,7	20,0	25
0,5	600	91,5	99,6	20,0	25
1,0	300	83,6	98,2	20,5	25
1,0	600	81,9	100,5	20,7	25

Sämtliche Filtrate reagierten schwach sauer gegen Bromthymolblau

S-Wert extrapoliert: ~ 100 mval/100 g

(H+Al)-Wert.

Konzentration der Na-azetat-Lösung in n	Na-azetat-Angebot in mval	(H+Al)-Austausch in mval	Bei der Best. angewendete Menge Ton in g
1,0	1250	5,0	100
1,0	2500	7,6	100
1,0	5000	8,1	100

(H+Al)-Wert extrapoliert: ~ 8 mval/100 g

Anmerkung: Alle Angaben in mval und cm³ beziehen sich auf 100 g bei 105° getrocknetem Ton.

[1]) Vgl. auch die eingehende Beschreibung und die Röntgenbilder bei Jacob, Hofmann, Loofmann, Maegdefrau (15) sowie das im wesentlichen übereinstimmende Verfahren von M. Mehmel, Ber. dtsch. keram. Ges. **19**, 295 (1938).

Tabelle IV.

Ton von Sárospatak.

NH_4·-Eintausch und „Salzfreie Wasserhaut".

Konz. der NH_4Cl-Lösung	NH_4·-Angebot	NH_4·-Eintausch ohne / unter Berücksichtigung der „salzfreien Wasserhaut"		„Salzfreie Wasserhaut"	Bei der Best. angew. Menge Ton
in n	in mval	in mval	in mval	in cm^3	in g
0,1	200	14,6	15,6	11,1	10
0,1	400	17,4	18,5	11,2	25
0,2	200	16,6	17,9	7,1	10
0,2	250	16,8	18,7	10,6	10
0,2	300	17,5	18,9	8,1	10
0,2	600	18,4	18,5	0,4	25

Sämtliche Filtrate reagierten schwach alkalisch bis neutral gegen Bromthymolblau | *S*-Wert: ~ 19 mval/100 g

(H+Al)-Wert.

Konzentration der Na-azetat-Lösung in n	Ca-azetat-Angebot in mval	(H+Al)-Austausch in mval	Bei der Best. angewendete Menge Ton in g
1,0	800	1,3	25
1,0	1600	1,8	25
		(H+Al)-Wert: ~ 2 mval/100 g	

Anmerkung: Alle Angaben in mval und cm^3 beziehen sich auf 100 g bei 105° getrocknetem Ton.

Tabelle V.

Hettenleidelheimer Ton.

NH_4·-Eintausch und „Salzfreie Wasserhaut".

Konz. der NH_4Cl-Lösung	NH_4·-Angebot	NH_4·-Eintausch ohne / unter Berücksichtigung der „salzfreien Wasserhaut"		„Salzfreie Wasserhaut"	Bei der Best. angew. Menge Ton
in n	in mval	in mval	in mval	in cm^3	in g
0,05	25	7,5	7,8	7,0	50
0,05	50	8,9	9,2	8,4	50
0,1	50	9,7	9,9	3,8	50
0,1	100	10,7	11,3	6,8	50
0,2	100	10,7	11,3	3,8	50
0,2	200	11,7	12,0	1,4	50
0,2	300	11,0	11,6	3,4	50

Sämtliche Filtrate reagierten schwach sauer gegen Bromthymolblau | *S*-Wert: ~ 12 mval/100 g

Tabelle V (Fortsetzung).

(H+Al)-Wert.

Konzentration der Na-azetat-Lösung in n	Na-azetat-Angebot in mval	(H+Al)-Austausch in mval	Bei der Best. angewendete Menge Ton in g
1,0	1000	2,2	50
1,0	1500	2,2	50
		(H+Al)-Wert extrapoliert: ~ 2 mval/100 g	

Anmerkung: Alle Angaben in mval und cm^3 beziehen sich auf 100 g bei 105° getrocknetem Ton.

Tabelle VI. Zettlitzer Standard-Kaolin.

NH_4·-Eintausch und „Salzfreie Wasserhaut".

Konz. der NH_4Cl-Lösung	NH_4·-Angebot	NH_4·-Eintausch ohne / unter Berücksichtigung der „salzfreien Wasserhaut"		„Salzfreie Wasserhaut"	Bei der Best. angew. Menge Ton
in n	in mval	in mval	in mval	in cm^3	in g
0,05	12,5	3,4	3,5	4,4	100
0,05	25	4,2	4,3	4,4	100
0,1	50	4,6	4,8	2,8	50
0,1	100	4,9	5,0	0,6	50
0,2	100	6,0	6,2	1,2	50
0,2	150	6,3	6,4	0,8	100
0,2	200	6,6	6,8	1,2	50

Sämtliche Filtrate reagierten alkalisch gegen Bromthymolblau | *S*-Wert extrapoliert: ~ 6,5 mval/100 g

Kein (H+Al)-Wert.

Anmerkung: Alle Angaben in mval und cm^3 beziehen sich auf 100 g bei 105° getrocknetem Ton.

Tabelle VII. Schönhaider Kapselerde.

NH_4·-Eintausch und „Salzfreie Wasserhaut".

Konz. der NH_4Cl-Lösung	NH_4·-Angebot	NH_4·-Eintausch	„Salzfreie Wasserhaut"	Bei der Bestimmung angewendete Menge Ton
in n	in mval	in mval	in cm^3	in g
0,05	10	2,5	— 2,0	50
0,05	12,5	2,7	— 2,1	50
0,1	50	3,5	— 1,7	40
0,1	75	3,7	— 1,3	40
0,2	100	3,8	— 1,6	50
0,2	200	4,1	— 4,0	50
0,2	300	4,0	— 3,8	50

Die Filtrate reagierten sämtlich neutral gegen Bromthymolblau | *S*-Wert: ~ 4 mval/100 g

Die Bestimmungen ergaben stets eine Erniedrigung der Cl-Ionen-Konzentration, der eine negative „salzfreie Wasserhaut" entsprechen würde. Die Änderung der Anionenkonzentration wurde darum beim NH_4·-Eintausch nicht berücksichtigt.

Kein (H+Al)-Wert.

Anmerkung: Alle Angaben in mval und cm^3 beziehen sich auf 100 g bei 105° getrocknetem Ton.

Berücksichtigung der Anionenkonzentration.

Bei der Berechnung des $NH_4^{\cdot}$-Eintausches muß auf eine Änderung der Anionenkonzentration Rücksicht genommen werden. Unter anderen haben F. Alten und B. Kurmies (2) kürzlich darauf hingewiesen, daß bei der Prüfung der Anionenkonzentration vor und nach dem Ausschütteln sich eine Differenz ergeben kann. Wenn man trockene Tone mit einer Salzlösung schüttelt, ist die Lösung zumeist nachher konzentrierter.

Die Versuche von Alten wurden an einem Bentonit ausgeführt mit NH_4Cl-Lösungen verschiedener Konzentrationen. In den Filtraten ergab sich stets eine Konzentrationserhöhung der Cl'-Ionen. Die Lösung verhielt sich so, als ob eine gewisse Menge Lösungsmittel von dem Ton als „salzfreie Wasserhaut" aufgenommen wurde, die von den „Schwarmionen", d. h. den Ionen, die am Ton austauschfähig gebunden sind und dissoziieren können, zur Hydratation — als „Schwarmwasser" — beansprucht wird.

Wir haben nun bei unseren Eintauschverversuchen stets die Cl'-Konzentration vorher und nachher gewichtsanalytisch geprüft. Bei NH_4Cl-Konzentrationen über 0,2 n wurden die Lösungen bzw. Filtrate in einer für die Cl'-Bestimmung geeigneten Weise verdünnt.

Aus den AgCl-Werten vor und nach dem Umtausch läßt sich das „verschwundene" Wasservolumen W, die „salzfreie Wasserhaut", nach folgender Formel berechnen:

$$W = V - \frac{V \cdot a}{b},$$

V = Gesamtmenge der angewendeten NH_4Cl-Lösung; a = mg AgCl in z. B. 25 cm³ Lösung vor, und b = mg AgCl in z. B. 25 cm³ Lösung nach dem Umtausch.

Der Erhöhung der Anionenkonzentration muß eine Erhöhung der Kationenkonzentration entsprechen. Diese ist von Alten bei der Bestimmung des S-Wertes berücksichtigt worden. Wir haben versucht, diese „salzfreie Wasserhaut" bei allen Bestimmungen des Eintausches in Rechnung zu setzen. Der $NH_4^{\cdot}$-Eintausch wird bestimmt als Differenz der in der ursprünglichen Lösung vorhandenen $NH_4^{\cdot}$-Menge und der nach dem Eintausch vorhandenen $NH_4^{\cdot}$-Menge. Der letztere Werte wurde aus der $NH_4^{\cdot}$-Konzentration nach dem Eintausch unter Einsetzung des um die „salzfreie Wasserhaut" verminderten Lösungsvolumen berechnet.

Es ergaben sich zum Teil recht beachtliche Unterschiede zwischen den Eintauschwerten, die ohne und mit Berücksichtigung der „salzfreien Wasserhaut" erhalten wurden. Die dritten und vierten Spalten der Tabellen III—VI zeigen, daß diese Konzentrationserhöhungen so groß sind, daß sie bei der Bestimmung des Kationenaustausches berücksichtigt werden müssen.

Konzentration der Eintauschlösung.

Bei der Bestimmung des $NH_4^{\cdot}$-Eintausches an verschiedenartigen Tonen ist es nicht zweckmäßig, mit nur einer NH_4Cl-Konzentration zu arbeiten, wenn man dem Endwert möglichst nahe kommen will.

Das Umtauschgleichgewicht liegt um so vollständiger auf der Seite des totalen Eintausches, je höher die Konzentration der eintauschenden Kationen ist. Ideal wäre also sehr großes Volumen und sehr hohe Konzentration der Eintauschlösung.

Aus analytischen Gründen, insbesondere weil der $NH_4^{\cdot}$-Eintausch als Differenz ermittelt wird, macht aber ein zu großer Überschuß des Eintauschmittels die Bestimmung unmöglich. Dieses spricht für hohe Konzentration und geringes Volumen der Eintauschlösung.

Anderseits darf auch kein zu geringes Volumen der Lösung genommen werden, damit noch eine genügende Menge an über dem Suspensionsvolumen des Tons stehender Lösung zu bekommen ist, die leicht und schnell abfiltriert werden kann.

Aus diesen Gründen wurden sehr verschiedene Konzentrationen angewendet, um die besten Bedingungen zu finden. Im allgemeinen schienen um so höhere Konzentrationen geeignet, je höher der zu erwartende S-Wert war.

Bestimmung des T-Wertes.

Bei allen Tonen wurden weiter die austauschfähigen Kationen bestimmt, die Säuren oder saure Salze bilden ($H^{\cdot}$, $Al^{\cdot\cdot\cdot}$ u. a.), um den T-Wert zu ermitteln.

Hierzu wurden die Tone mit neutraler Na- oder Ca-Azetatlösung 12 Stunden geschüttelt und nach mehrtägigem Absitzen in der klar überstehenden Lösung die in Freiheit gesetzte Essigsäure durch Titration gegen Phenolphthalein ermittelt.

Da diese (H + Al)-Werte durchweg sehr klein waren (siehe die Tabellen III—VII), konnte hier die „salzfreie Wasserhaut" unberücksichtigt bleiben und dadurch die umständliche Bestimmung der Azetationen vermieden werden.

„Salzfreie Wasserhaut".

In Spalte 5 der Tabellen III—VII sind jeweils die Werte für die „salzfreie Wasserhaut" aufgeführt, die sich bei den S-Wert-Bestimmungen aus der Änderung der Anionenkonzentration errech-

nen ließen. Die von Alten mitgeteilte Beobachtung der „salzfreien Wasserhaut", die er als Hydratations- oder Schwarmwasser der austauschfähig gebundenen Ionen erklärt, finden wir bis auf die Schönhaider Kapselerde an allen von uns untersuchten Tonen wieder.

Die Bezeichnung „salzfreie Wasserhaut" ist nicht ganz zutreffend. Wir möchten vermuten, daß auch in dem Wasservolumen, das den austauschfähig gebundenen Kationen zur Verfügung steht, überall Ionen der in der freien Lösung gelösten Salze vorhanden sind. Die Kationen des Tons werden in der nächsten Nähe der Tonoberfläche häufiger sein als in der Entfernung. Ihrem Wasserbedarf entsprechend wird in der Nähe der Tonoberfläche die Salzkonzentration geringer sein als z. B. in der überstehenden Lösung. Mit größer werdendem Abstand von der Tonoberfläche wird die Salzlösung allmählich konzentrierter werden, in dem Maße, in dem die Zahl der Kationen des Tons abnimmt, bis die Konzentration der freien Lösung erreicht ist.

Die „salzfreie Wasserhaut" ist daher wahrscheinlich eine Fiktion. Sie gibt aber eine Vorstellung von dem Wasserbedarf der austauschbaren Kationen des Tons. Ein Teil dieser „salzfreien Wasserhaut" kann allerdings auch von Wasser stammen, das von der Oberfläche der Tonteilchen gebunden wird.

Bei der Suspendierung von getrocknetem Ton in einer Salzlösung wird man also in der über dem Suspensionsvolumen stehenden freien Lösung eine Erhöhung der Salzkonzentration finden, die Alten und wir durch die Erhöhung der Anionenkonzentration gemessen haben.

Die Werte in den Tabellen III—VI zeigen, daß die von den austauschfähigen Kationen beanspruchte Wassermenge mit abnehmender Konzentration der Salzlösung steigt, wie dieses auch F. Alten und B. Kurmies (2) gefunden haben.

Dieser Wettkampf um das Wasser zwischen den Ionen der Salzlösung und den Kationen des Tons wird im Prinzip den Donnan-Gleichgewichten (6) folgen, auf deren Bedeutung für diese Vorgänge wiederholt in der letzten Zeit von verschiedenen Seiten hingewiesen worden ist: S. Mattson (25), W. Eitel und H. E. Schwiete (7), K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann (11) u. a. m. Für eine quantitative Auswertung an Hand der Donnan-Gleichgewichte erscheinen uns unsere Messungen allerdings noch zu ungenau.

Bei der Schönhaider Kapselerde wurde auffälligerweise eine Erniedrigung der Anionenkonzentration beobachtet (siehe Tab. VII), also eine negative „salzfreie Wasserhaut". Die Werte liegen zwar nahe an der Fehlergrenze; da aber nur negative Werte gefunden wurden, ist ihre Realität nicht ausgeschlossen. Da der Ton sorgfältig getrocknet war, ist eine Wasserabgabe durch ihn höchst unwahrscheinlich. Die nächstliegende Deutung wäre die einer Bindung von Cl′-Ionen an der Tonoberfläche, die nur hier beobachtet wird, weil infolge der sehr geringen Menge der austauschbaren Kationen die Erhöhung der Anionenkonzentration in der Lösung genügend klein ist.

Sollte tatsächlich eine solche Bindung von Cl′-Ionen oder ein Anionenaustausch an der Tonoberfläche stattfinden, so wären alle Werte für die „salzfreie Wasserhaut" und auch die umgerechneten NH_4·-Eintauschwerte unsicher. Die Fehlerbeträge dürften aber so gering sein, daß sie bei der geringen Genauigkeit der Bestimmung der *S*- und *T*-Werte keine entscheidende Rolle spielen.

Da nach unserer Auffassung eine scharf von der Salzlösung getrennte „salzfreie Wasserhaut" nicht existiert, sind auch die Grundlagen für die oben mitgeteilte Berücksichtigung der Anionenkonzentration bei der Berechnung des NH_4·-Eintausches nicht mehr exakt richtig. Trotzdem bleibt die Berechnung korrekt, wenn in jedem Teil der Lösung stets gleiche Mengen von Kationen und Anionen der gelösten Salze vorhanden sind, was höchstwahrscheinlich ist.

Graphische Extrapolation der *S*-Werte.

Die für den NH_4·-Eintausch ermittelten Werte, bei denen die „salzfreie Wasserhaut" berücksichtigt ist, wurden graphisch aufgetragen, und zwar der NH_4·-Eintausch als Ordinate. Bei der Wahl der Abszisse mußte darauf geachtet werden, daß eine exakte Extrapolation des Endwertes möglich ist.

Diese Extrapolation ist erschwert dadurch, daß das Eintauschgleichgewicht im allgemeinen von mehreren Variablen abhängt: von der Konzentration der noch in der Lösung befindlichen NH_4·-Ionen und von den Konzentrationen der in die Lösung gegangenen austauschfähigen Kationen des Tons ($Ca^{··}$, $Mg^{··}$, $Na^{·}$ usw.).

Ein häufig gewählter Weg ist der, daß man mit NH_4Cl-Lösungen konstanter Konzentration arbeitet, wobei die Konzentration der NH_4·-Ionen der Lösung im Gleichgewicht in der Nähe des Endwertes konstant wird, und gegen das Volumen der Lösung extrapoliert, also den Endwert gegen unendlich kleine Konzentrationen der in die Lösung gegangenen Kationen des Tons bestimmt.

Der zweite Weg ist der, das Volumen der Lösung konstant zu halten und mit verschiedenen NH_4Cl-Konzentrationen zu arbeiten, so daß in der Nähe des Endwertes die Konzentrationen der ausgetauschten Kationen konstant werden, und man den Endwert durch Extrapolation gegen unendlich große Konzentration an NH_4·-Ionen in der im Gleichgewicht befindlichen Lösung bestimmt.

Aus analytischen Gründen haben wir sowohl die Volumina wie die Konzentrationen der NH_4Cl-Lösungen variiert. In der graphischen Darstellung wurde darum als Abszisse die Menge der nach Einstellung des Umtauschgleichgewichtes in der Lösung vorhandenen $NH_4^{\cdot}$-Ionen aufgetragen. Zur Extrapolation können dann die Eintauschwerte mit gleicher NH_4Cl-Anfangskonzentration (erster Weg oben) oder die Eintauschwerte mit gleichem Volumen der Lösung (zweiter Weg oben) verbunden werden. Beim Bentonit ist der zweite, bei den anderen Tonen der erste Weg gewählt worden.

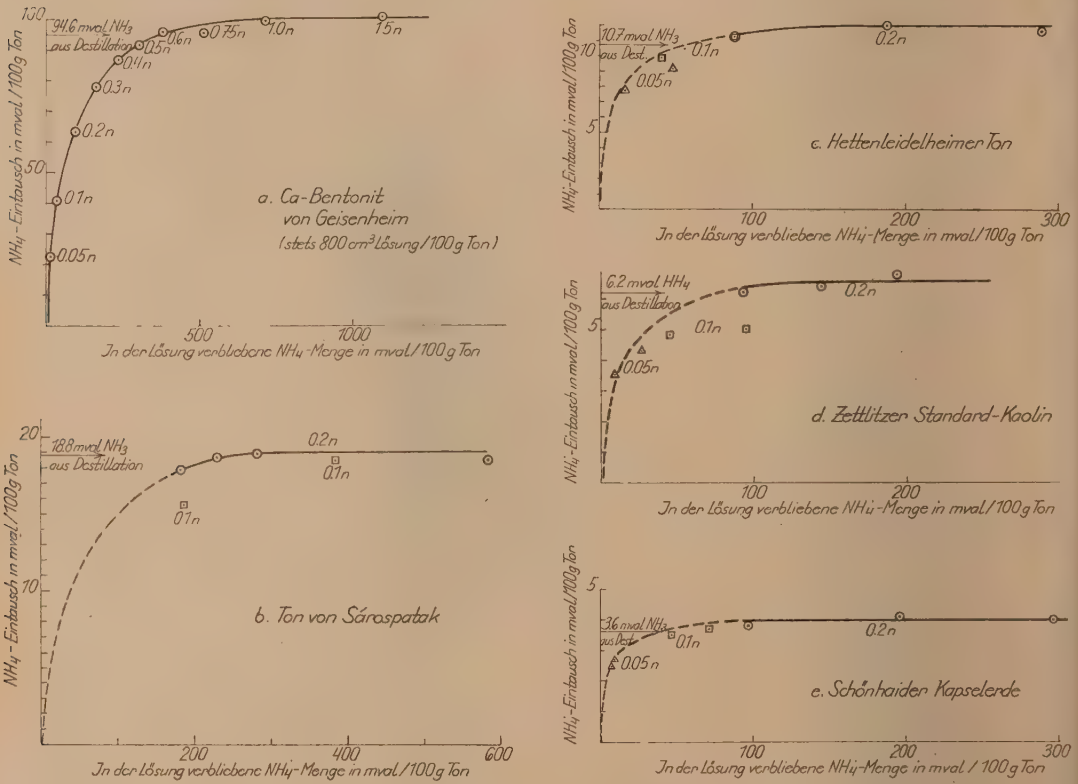


Fig. 1a—e. Eintauschisothermen.

Die erhaltenen Eintauschkurven (Fig. 1a—e) zeigen zunächst, daß der $NH_4^{\cdot}$-Eintausch, wie zu erwarten, bei gleicher Konzentration der Lösung mit steigender Menge angebotener $NH_4^{\cdot}$-Ionen steigt.

Bei gleichem Angebot an $NH_4^{\cdot}$-Ionen liegen die Eintauschwerte höher, wenn die Konzentration der $NH_4^{\cdot}$-Ionen größer ist.

Zu beachten ist, daß bei Tonen mit hohem *S*-Wert, wie dem Bentonit, bei Anwendung verhältnismäßig geringer Konzentrationen (etwa 0,2 n) der Endwert erst durch so große Angebote erreicht werden könnte (vgl. Tab. III), daß eine genaue Bestimmung durch die unvermeidbaren Fehler der Analyse unmöglich ist.

Für jeden Ton erhält man aber bei geeigneter Konzentration der Lösung Eintauschwerte, die gut einen Endwert extrapolieren lassen oder ihn sogar schon direkt ergeben, wie beim Ton von Sárospatak, Hettenleidelheimer Ton und Schönhaider Kapselerde. Dieser so ermittelte *S*-Wert ist in den Tabellen III—VII jeweils am Schluß eingetragen.

Die (H + Al)-Austauschwerte ergaben sich durchweg sehr niedrig, so daß hier auf eine besonders genaue Extrapolation des (H + Al)-Wertes kein Gewicht gelegt wurde. Es wurden gefunden (siehe auch die Tab. III—VII): beim Ca-Bentonit ~8 mval pro 100 g, beim Ton von Sárospatak und Hettenleidelheimer Ton ~2 mval/

Schwingungsbehandlung durch Ultraschallwellen

Gefügelockerung,
Dispergierungen,
Emulgierungen,
Gas-Koagulationen,
Flüssigkeits-Entgasung,
Schmelz-Beeinflussung,
Oxydationen,
chemische, biologische und mechanische Wirkungen.

Ein neues Universalgerät nach Claus für Industrie und Wissenschaft

Dr. Steeg & Reuter · Bad Homburg v. d. H.

Unsere weiteren Erzeugnisse:

Optische Meß-Instrumente:

Polarimeter für Drehungsbestimmungen.
Interferometer für Gase, Dämpfe, und Flüssigkeiten.
Dilatometer für kleinste Längenmessungen.
Heizmikroskope für chem. und Kristallisationszwecke.
Spektroskope für Absorptionsspektren.
Refraktometer für feste und flüssige Körper.
Spannungsprüfer zur Feststellung der Bruchgefahr in Gläsern.
Optische Bänke für optische Versuche.
Schleifmaschinen für Dünnschliffe und Anschliffe.

Kristalloptik:

Kristalloptische Präparate für Lehr- und Forschungszwecke.
Dünnschliffe und Anschliffe aus eingesandten Materialien.
Glasprismen, Linsen, Planparalleloptik.
Quarzprismen, Linsen für das UV-Gebiet.
Nicolsche Prismen aus Kalkspat.
Optik für Polarisation, Interferenz, Beugung, Spektralanalyse.

Piezoelektrizität:

Quarzoscillatoren zur Sendersteuerung und für Eichzwecke.
Piezoelektrische Quarze für Druckmeßanlagen.
Seignettesalzkristalle für elektro-akustische Zwecke.
Kristallmikrophone, Lautsprecher, Pickups.
Quarzgeneratoren zur Eichung von Empfängern und Sendern.
Frequenzmesser zur Bestimmung der Wellenlänge von Sendern.
Apparat zum Nachweis der Piezoelektrizität.

gegr. 1855

Absender:

Fa. Dr. Steeg & Reuter

Bad Homburg v.d.H.

Schließfach 44

Es gibt kaum eine physikalische Erscheinung, mit der sich Wissenschaft und Technik in ähnlichem Maße beschäftigt haben, wie mit den hochfrequenten Schallwellen — dem **Ultraschall.** Innerhalb kürzester Zeit hat sich dem Forscher in Technik und Wissenschaft **ein neues Gebiet** eröffnet, das bereits heute auf die gesamten Naturwissenschaften befruchtend gewirkt **und völlig neue Untersuchungs- und Behandlungsmethoden erschlossen** hat. In über 500 Einzelarbeiten ist unsere Erkenntnis über das Wesen und die Wirkungsweise der Ultraschallwellen zusammengetragen worden.

Verlangen Sie mit obiger Karte den ganzen 10seitigen Ultraschall-Prospekt und gegebenenfalls auch Angebot über weitere nebenstehende Erzeugnisse.

Senden Sie bitte unverbindlich Ihren Ultraschall-Prospekt Piezo 12 / KZ

100 g, beim Zettlitzer Standard-Kaolin und der Schönhaider Kapselerde 0 mval/100 g. Der *T*-Wert liegt somit bei keinem Ton wesentlich höher als der *S*-Wert.

NH_3-Bestimmung aus NH_4·-Tonen.

Zur Kontrolle unserer Extrapolation des *S*- und *T*-Wertes wurde versucht, den *T*-Wert dadurch direkt analytisch zu bestimmen, daß aus den Tonen durch vollständigen Austausch aller austauschbaren Kationen gegen NH_4·-Ionen die entsprechenden NH_4·-Tone hergestellt wurden und in ihnen der NH_3-Gehalt analytisch bestimmt wurde.

Hierzu wurden die Tonrückstände der Eintauschversuche mit großen Mengen 1,0 n NH_4Cl-Lösung wiederholt so lange behandelt, bis in der Lösung mit Ammoniumoxalat bzw. Kaliumferrozyanid kein Ca·· mehr nachzuweisen war. Dann wurden die NH_4·-Tone mit CO_2-freiem Wasser gewaschen und geschüttelt, bis im Waschwasser kein Cl′ und NH_4· (Nessler's Reagens) mehr nachzuweisen war. Die Präparate wurden bei 105° getrocknet und in geeigneter Einwaage mit NaOH gekocht. Das abdestillierte NH_3 wurde, wie üblich, in 0,1 n HCl aufgefangen und durch Titration bestimmt.

Die Bestimmung bei Zettlitzer Standard-Kaolin und Schönhaider Kapselerde ergab Werte von 5,0 bzw. 3,2 mval/100 g, die beträchtlich unter den Endwerten der Eintauschisothermen lagen (siehe die eingeklammerten Werte in der Tab. VIII).

Tabelle VIII. *T*-Werte durch Destillation des NH_3 aus den NH_4·-Tonen.

Ca-Bentonit von Geisenheim	93,7 mval
	94,6 mval
Ton von Sárospatak	18,4 mval
	18,8 mval
Hettenleidelheimer Ton	10,7 mval
	10,7 mval
Zettlitzer Standard-Kaolin	6,2 mval
	(5,0)mval
Schönhaider Kapselerde	3,6 mval
	(3,2)mval

Angaben in mval/100 g im Vakuum getrocknetem Ton.

Es erschien nicht ausgeschlossen, daß beim Trocknen bei 105° eine teilweise thermische Zersetzung des NH_4·-Tones stattgefunden hatte nach: NH_4·-Ton = H·-Ton + NH_3. Zur Regenerierung des NH_4·-Tones wurden die Tone mehrere Tage lang mit alkoholischer NH_3-Lösung geschüttelt. Durch Auswaschen mit Alkohol wurde das überschüssige NH_3, durch Auswaschen mit niedrig siedendem Petroläther der Alkohol entfernt und schließlich wurden die Substanzen bei 50° und dann im Vakuum getrocknet.

Eine erneute Destillation ergab etwas höhere Werte von 6,2 bzw. 3,6 mval/100 g, die jetzt leidlich mit den Endwerten der Eintauschkurven übereinstimmten. Darum wurde bei den anderen drei Tonen von vornherein unter Beobachtung solcher Vorsichtsmaßregeln gearbeitet, indem wir sogar auf jegliches Erwärmen verzichteten und die NH_4·-Tone nach dem Auswaschen im Vakuum bei Zimmertemperatur über P_2O_5 trockneten.

Auf diese Abgabe von NH_3 beim Trocknen von NH_4·-Tonen hat O. Bottini (3) aufmerksam gemacht auf Grund von Untersuchungen der thermischen Zersetzung verschiedener NH_4·-Böden sowie gemischter NH_4·—Ca··-Permutite, -Bentonite und -Kaoline. Bottini stellte fest, daß die reinen NH_4·-Tone schon bei 50° die ersten Spuren NH_3 abgeben. Bei 100° betrug der Verlust durchschnittlich 8—10 Proz. der Gesamtmenge NH_3. Erwähnenswert scheint, daß Bottini seine Substanzen bei Zimmertemperatur an der Luft getrocknet hat. Diese Arbeitsvorschrift ist aber doch bedenklich, da jeder Ton und insbesondere Montmorillonitton sehr hygroskopisch ist, so daß die Einwaage unsicher wird.

Geringe NH_3-Verluste können jedenfalls auch bei uns beim Trocknen im Vakuum bei Zimmertemperatur eingetreten sein. Es ist weiter nie ganz sicher, ob beim Behandeln mit der NH_4Cl-Lösung vollständiger Ersatz aller austauschbaren Kationen durch NH_4·-Ionen erfolgt ist. Endlich können beim Auswaschen der NH_4·-Tone durch Hydrolyse NH_4·-Ionen aus dem Ton entfernt werden.

Die Bestimmung der *T*-Werte durch Destillation des NH_3 aus den NH_4·-Tonen ist also unsicher. Wir halten die aus der graphischen Extrapolation des Eintausches ermittelten etwas höheren *S*- und *T*-Werte für richtiger. Die durch Destillation der NH_4·-Tone ermittelten Werte geben aber eine grobe Bestätigung. Sie sind zum Vergleich in den Fig. 1a—e mit eingetragen.

Bestimmung der ausgetauschten Kationen.

Außer der Höhe des *S*-Wertes wurde auch die Art der Kationen bestimmt, die bei den Eintauschversuchen mit NH_4Cl in Lösung gegangen waren.

Hier hat man darauf Rücksicht zu nehmen, daß außer den austauschbaren Kationen des Tons auch beigemengte Salze in Lösung gehen können.

Praktisch verfährt man so, daß eine geeignete Menge des Tons mit ausgekochtem (CO_2-freiem) Wasser ausgeschüttelt wird. In einem abpipettierten Teil des Filtrats bestimmt man die Kationen (Ca··, Mg··, Na·, K·) der wasserlöslichen Salze.

Zugleich bestimmt man dieselben Kationen in den NH_4Cl-Auszügen. Die Menge dieser Kationen wird um die in der gleichen Menge Ton enthaltenen Kationen der wasserlöslichen Salze vermindert. Die resultierende Summe aller von 100 g Ton ausgetauschten Kationen müßte, wenn alle Voraussetzungen stimmen, mit dem dazugehörigen NH_4·-Eintauschwert übereinstimmen.

Die verschiedenen Tone gaben untereinander ähnliche Ergebnisse (siehe Tab. 9a—e). In allen Fällen war vorwiegend Ca vorhanden, dann folgte Mg und in geringer Menge Na. Nur bei der Kapselerde war der Na-Gehalt beträchtlich. K konnte nur beim Zettlitzer Standard-Kaolin quantitativ bestimmt werden. Auch der Ton von Sárospatak tauschte etwas K aus, aber in so kleinen Mengen,

Tabelle IX.
Ausgetauschte Kationen.

Die „salzfreie Wasserhaut" ist bei der Bestimmung der ausgetauschten Kationen berücksichtigt, die wasserlöslichen Kationen sind abgezogen.

Alle Angaben beziehen sich auf 100 g bei 105° getrocknetem Ton.

a) Ca-Bentonit von Geisenheim.

Summe der Kationen im H_2O-Auszug: $6{,}8_5$ mval. Der H_2O-Auszug reagierte neutral gegen Phenolrot.

1,0 n NH_4Cl-Auszug Angebot:	400 mval	800 mval
Ca	56,9 mval	59,4 mval
Mg	26,9 „	30,0 „
Na	0,6 „	1,3 „
K	0,0 „	0,0 „
Kationenaustausch Summe:	84,4 mval	90,7 mval
NH_4·-Eintausch:	98,0 mval	99,0 mval

b) Ton von Sárospatak.

Der H_2O-Auszug reagierte neutral gegen Phenolrot.

0,2 n NH_4Cl-Auszug Angebot:	250 mval	600 mval
Ca	11,1 mval	11,7 mval
Mg	4,1 „	4,3 „
Na	1,4 „	1,5 „
K	Sp.	Sp.
Kationenaustausch Summe:	16,6 mval	17,5 mval
NH_4·-Eintausch:	18,7 mval	19,0 mval

c) Hettenleidelheimer Ton.

Summe der Kationen im H_2O-Auszug: $0{,}8_5$ mval. Der H_2O-Auszug reagierte neutral gegen Phenolrot.

0,2 n NH_4Cl-Auszug Angebot:	200 mval	300 mval
Ca	8,6 mval	8,8 mval
Mg	2,8 „	2,9 „
Na	0,1 „	0,1 „
K	0,0 „	0,0 „
Kationenaustausch Summe:	11,5 mval	11,8 mval
NH_4·-Eintausch:	12,0 mval	11,6 mval

d) Zettlitzer Standardkaolin.

Summe der Kationen im H_2O-Auszug: 1,2 mval. Der H_2O-Auszug reagierte neutral gegen Phenolrot.

0,2 n NH_4Cl-Auszug Angebot:	100 mval	150 mval	200 mval
Ca	6,0 mval	7,4 mval	9,2 mval
Mg	1,7 „	1,8 „	2,0 „
Na	0,1 „	$0{,}1_5$ „	0,2 „
K	$0{,}0_5$ „	0,1 „	0,1 „
Kationenaustausch Summe:	$7{,}8_5$ mval	$9{,}4_5$ mval	11,5 mval
NH_4·-Eintausch:	6,4 mval	6,4 mval	6,8 mval
NH_4·-Eintausch ohne Neutralisation des alkalisch reagierenden NH_4·-Auszuges:	(7,4 mval)	(8,9 mval)	(10,8 mval)

e) Schönhaider Kapselerde.

Summe der Kationen im H_2O-Auszug: 1,6 mval. Der H_2O-Auszug reagierte neutral gegen Phenolrot.

0,2 n NH_4Cl-Auszug Angebot:	100 mval	200 mval	300 mval
Ca	1,8 mval	1,6 mval	1,9 mval
Mg	0,4 „	1,1 „	0,9 „
Na	1,5 „	0,5 „	1,3 „
K	0,0 „	0,0 „	0,0 „
Kationenaustausch Summe:	3,7 mval	3,2 mval	4,1 mval
NH_4·-Eintausch:	3,8 mval	4,1 mval	4,0 mval

daß nur eine qualitative Beobachtung möglich war.

Beim Hettenleidelheimer Ton, der Kapselerde und dem Ton von Sárospatak stimmen NH_4·-Eintausch und Kationenaustausch gut überein. Beim Bentonit wurde der Austausch etwas niedriger gefunden als der Eintausch, doch dürfte auch hier die analytische Ungenauigkeit noch zur Erklärung ausreichen.

Eine Ausnahmestellung nimmt der Zettlitzer Standard-Kaolin ein, da hier der Kationenaustausch weit höher liegt als der jeweilige Eintausch. Zu beachten ist, daß dieser Kaolin der einzige Ton war, den wir nicht im natürlichen Zustand erhielten, wie er aus der Grube gewonnen wird. Die Ursache seines Verhaltens liegt daher vielleicht in Zuschlägen, die bei der Aufbereitung zugefügt wurden.

So enthielt der Zettlitzer Standardkaolin z. B. geringe Mengen NH_4·, die wir durch Destillation zu 0,4 mval/100 g Ton bestimmten. Dieser NH_4·-Gehalt muß zu Fehlern bei der *S*-Wert-Bestimmung führen.

Weiter ist auffallend, daß die NH_4Cl-Auszüge beträchtlich alkalisch gegen Bromthymolblau reagierten, während der wässerige Auszug gegen Phenolrot neutral war. Die alkalischen NH_4Cl-Auszüge wurden vor der Bestimmung des Eintauschwertes neutralisiert. Wenn wir diese Neutralisation unterließen, erhielten wir die in Tabelle IX d angegebenen eingeklammerten Werte für den NH_4·-Eintausch, die jetzt mit den ermittelten Austauschwerten besser übereinstimmten.

Eine vollständige analytische Aufklärung dieser Unstimmigkeiten ist uns bisher nicht gelungen. Sie zeigen aber, daß der Zettlitzer Standard-Kaolin nur mit Vorsicht als Vergleichsmaterial verwendet werden darf. Keinesfalls kann er als natürlicher Ton gelten.

Bedeutung des Basenaustauschvermögens bzw. *T*-Wertes für die Eigenschaften der Tone.

In älteren Arbeiten haben wir versucht, Zusammenhänge zwischen dem *S*-Wert bzw. *T*-Wert und wichtigen technischen Eigenschaften der Tone zu finden (9, 10, 12).

Für die Plastizität keramischer Tone

gilt recht gut, daß sie mit steigendem *S*- oder *T*-Wert zunimmt (9), eine Tatsache, die sich auch bei unseren Versuchen hier bestätigt hat, zunächst, wenn man die im Hauptmineral einheitlichen Vertreter der Kaolinittone betrachtet: unplastische Kapselerde, plastischer Zettlitzer Standard-Kaolin und hochplastischer Hettenleidelheimer Ton.

Dabei ist zu bemerken, daß der *T*-Wert (bzw. *S*-Wert) nur als ein Hauptfaktor zu bewerten ist. Streuungen sind selbstverständlich unausbleiblich, besonders wenn die Tone durch Quarz, Gips, Kalkspat u. a. verunreinigt sind. Weiterhin ist sicher auch die individuelle Zusammensetzung des *T*-Wertes (Ca, Mg, Na, K, H u. a. m.) von Bedeutung. Bei den hier untersuchten Kaolinittonen sind die Verunreinigungen geringfügig, und die individuelle Zusammensetzung des *T*-Wertes ist ziemlich gleichförmig, so daß die Beziehung zwischen *T*-Wert und Plastizität deutlich sichtbar wird.

Auch der gut plastische Ton von Sárospatak zeigt einen hohen *S*- und *T*-Wert, was in Anbetracht des glimmerartigen Hauptminerals bemerkenswert ist. Dieser Ton wird in Ungarn wegen seiner guten Plastizität zur Porzellanfabrikation verwendet und daher dort auch als „Glimmerkaolin" bezeichnet.

Zur Kennzeichnung der keramischen Eigenschaften des Tons von Sárospatak geben wir hier einige Daten, die uns Herr L. Mathyasovszky mitteilte:

Der Ton läßt sich gut verflüssigen: 1 kg Ton von Sárospatak mit 1 g Na_2CO_3 und 2,2 Liter Wasser verflüssigt, hat eine Ausflußzeit aus einem bestimmten Viskosimeter von 97 sec. 1 kg Zettlitzer Standardkaolin fließt unter den gleichen Bedingungen aus demselben Viskosimeter in 101 sec aus.

Die Bruchfestigkeit des gegossenen Tons von Sárospatak, nach Kohl an bei 110° getrockneten Stäben gemessen, beträgt 120 kg/cm², die Bruchfestigkeit des Zettlitzer Kaolins 25,8 kg/cm².

Die Trockenschwindung beträgt 15 Proz., die Brennschwindung bei Segerkegel 9 16,4 Proz.; bei Segerkegel 9 brennt der Ton porzellanartig dicht mit starkem Fettglanz und ist vollkommen weiß und sehr transparent.

A. v. Moos (31) erhielt durch Messung des Wassergehaltes bei der Fließgrenze im Casagrande-Gerät und bei der Ausrollgrenze folgende Werte:

	Fließgrenze	Ausrollgrenze	Plastizitätsgrenze
Kaolin von Zettlitz	84	42	42
Ton von Sárospatak	120	43	77

Die Differenz der beiden Werte kann man als ein Maß für die Plastizität nehmen. Diese Plastizitätszahl zeigt eine beachtliche Überlegenheit des Tones von Sárospatak.

Der Ton von Sárospatak besteht zu mindestens 95 Proz. aus einem glimmerartigen Mineral, das wir Glimmer von Sárospatak genannt haben (16). Dieser Glimmer ist dem Muskovit bzw. Sericit verwandt, aber deutlich von diesen unterschieden u. a. durch ein linienärmeres Interferenzbild. Die Eigenschaften des Tons von Sárospatak müssen in allem wesentlichen auf die Anwesenheit dieses Glimmers zurückgeführt werden, denn die anderen geringfügigen Beimengungen von Quarz und Kalkspat dürften keine besondere Wirkung ausüben. Damit ist unseres Wissens der Glimmer von Sárospatak das erste Beispiel, das zeigt, daß ein reiner natürlicher Glimmer die plastischen Eigenschaften bester Kaoline erreicht. Es ist interessant, daß gleichzeitig das Basenaustauschvermögen des Glimmers von Sárospatak die sehr beträchliche Höhe von rund 20 mval/100 g besitzt.

Damit ist an einem reinen Mineral nachgewiesen, daß es glimmerartige Mineralien gibt, die die plastischen Eigenschaften und das Basenaustauschvermögen eines Tons besitzen, in Bestätigung der schon früher von vielen Seiten ausgesprochenen Vermutung, daß zu den für die Eigenschaften der Tone verantwortlichen Mineralien Kaolinit, Montmorillonit, Halloysit u. a. auch glimmerartige Mineralien zu rechnen seien (4, 5, 13, 14, 15, 18).

Das weitaus größte Basenaustauschvermögen besitzt der Bentonit von Geisenheim in Bestätigung unserer früheren Messungen an ähnlichem Material. Es erscheint sehr einleuchtend, daß auch hier ein Zusammenhang besteht zwischen dem hohen Basenaustauschvermögen und der ausgezeichneten Fähigkeit des Bentonits, in kleinen Zusätzen zu unplastischen Stoffen gut plastische Gemische zu geben [vgl. (32)].

Mathematische Extrapolation des *S*-Wertes.

Schon oben wurde erwähnt, daß die Methoden zur Bestimmung des *S*-Werts durch rechnerische Extrapolation nicht sehr genau sind. Wir haben an Hand unserer Eintauschwerte, die sich mit Berücksichtigung der „salzfreien Wasserhaut" ergaben, die Gültigkeit der von Vageler angegebenen Gleichung überprüft. Diese Gleichung lautet:

$$y = \frac{x \cdot S}{x + q \cdot S},$$

y = mval eingetauschte Kationen; x = mval zum Eintausch angebotene Kationen; q = Sorptionsmodul. Der Sorptionsmodul q soll für einen bestimmten Ton und eine bestimmte Eintauschlösung unabhängig von x und y sein. Die Glei-

chung setzt voraus, daß die Eintauschlösung (z. B. NH_4Cl-Lösung) stets in der gleichen Konzentration angewendet und nur die Menge von x verändert wird. Dann lassen sich aus zwei Bestimmungen von x und y die beiden Unbekannten S und q berechnen.

Wir haben nun aus jeweils zwei zu gleicher Konzentration gehörigen Werten unserer Messungen nach der Vageler'schen Gleichung die dazugehörigen S-Werte berechnet. Die Ergebnisse sind in den Tabellen Xa—e zusammengestellt. Die x und y sind in der Reihenfolge der Menge der angebotenen $NH_4^{\cdot}$-Ionen mit 1, 2, 3... indiziert.

Unter dem Namen des Tons steht jedesmal sein S-Wert, wie er sich aus unserer Extrapolation der Eintauschkurven ergibt.

Tabelle X.
Nach Vageler berechnete S-Werte.

Konzentr.		$x_2\,y_2$	$x_3\,y_3$	$x_4\,y_4$
a) Ca-Bentonit von Geisenheim. $S \simeq 100$ mval				
0,1 n	$x_1\,y_1$	82,5	—	—
0,2 n	$x_1\,y_1$	101,0	98,4	—
	$x_2\,y_2$	—	95,2	—
0,5 n	$x_1\,y_1$	90,0	108,8	—
	$x_2\,y_2$	—	121,2	—
1,0 n	$x_1\,y_1$	103,5	99,6	—
	$x_2\,y_2$	—	94,3	—
b) Ton von Sárospatak. $S \simeq 19$ mval				
0,1 n	$x_1\,y_1$	22,7	—	—
0,2 n	$x_1\,y_1$	22,7	21,3	18,9
	$x_2\,y_2$	—	20,0	18,5
	$x_3\,y_3$	—	—	18,2
c) Hettenleidelheimer Ton. $S \simeq 12$ mval				
0,05 n	$x_1\,y_1$	11,3	—	—
0,1 n	$x_1\,y_1$	13,1	—	—
0,2 n	$x_1\,y_1$	12,8	11,7	—
	$x_2\,y_2$	—	10,9	—
d) Zettlitzer Standard-Kaolin. $S \simeq 6{,}5$ mval				
0,05 n	$x_1\,y_1$	5,7	—	—
0,1 n	$x_1\,y_1$	5,3	—	—
0,2 n	$x_1\,y_1$	6,9	7,4	—
	$x_2\,y_2$	—	7,9	—
e) Schönhaider Kapselerde. $S \simeq 4$ mval				
0,05 n	$x_1\,y_1$	4,0	—	—
0,1 n	$x_1\,y_1$	4,2	—	—
0,2 n	$x_1\,y_1$	4,4	4,1	—
	$x_2\,y_2$	—	4,8	—

Die Ergebnisse der Berechnung nach der Vageler'schen Gleichung unterscheiden sich von den aus den Eintauschkurven ermittelten S-Werten zum Teil beträchtlich. Die ungünstigsten Fälle geben Differenzen bis zu 20 Proz. Auch wenn man nur die zu gleicher Zeit durchgeführten Versuche vergleicht, bleiben Differenzen bis zu 10 Proz. F. Alten und B. Kurmies (2) haben ebenfalls Streuungen gefunden, die nicht viel kleiner sind.

Wir haben dann versucht, in Anlehnung an eine Untersuchung von H. Jenny (21), auf Grund des Massenwirkungsgesetzes eine andere Gleichung abzuleiten. Für den unseren Messungen ungefähr entsprechenden Fall, daß ursprünglich am Ton nur zweiwertige Kationen gebunden sind und zum Eintausch nur einwertige Kationen ($NH_4^{\cdot}$) angewendet werden, ergibt sich für das Gleichgewicht

$$\frac{r^2}{V^2} \cdot \frac{S-y}{2\,v_{Ca^{\cdot\cdot}}} \cdot k = \frac{y}{2\,V} \cdot \frac{y^2}{v_{NH_4^{\cdot}}{}^2},$$

r = Menge der im Gleichgewicht in der Lösung befindlichen $NH_4^{\cdot}$-Ionen; y = Menge der eingetauschten $NH_4^{\cdot}$-Ionen; V = Volumen der Lösung; $v_{Ca^{\cdot\cdot}}$, $v_{NH_4^{\cdot}}$ = die den am Ton gebundenen $Ca^{\cdot\cdot}$- bzw. $NH_4^{\cdot}$-Ionen zur Verfügung stehenden Volumina (nach Jenny „Oszillationsraum").

Und daraus folgt die Beziehung:

$$\frac{r^2 \cdot (S-y)}{V \cdot y^3} = \text{konst.}$$

Die Konstante enthält noch die Volumina, die den am Ton gebundenen Kationen zur Verfügung stehen.

Die Gleichung wurde an den bei gleichen Volumina ausgeführten Messungen beim Bentonit (Tab. IIIa, oberer Teil) durch Kombination jeweils zweier Werte geprüft. Die Kombination der r- und y-Werte

aus 0,1/0,2 n NH_4Cl ergab S = 107,0 mval/100 g Ton,
aus 0,2/0,4 n NH_4Cl ergab S = 106,2 mval/100 g Ton,
aus 0,3/0,6 n NH_4Cl ergab S = 105,0 mval/100 g Ton,
aus 0,5/1,0 n NH_4Cl ergab S = 101,5 mval/100 g Ton,
aus 0,6/1,5 n NH_4Cl ergab S = 101,1 mval/100 g Ton.

Diese Gleichung gibt schon bessere Übereinstimmung. Die Werte weichen nur noch bis zu 7 Proz. vom graphisch ermittelten S-Wert (= 100 mval) ab. Die besten Werte werden allerdings erst in dem Gebiet erhalten, wo der Wert des Eintausches dem Endwert selbst schon sehr nahe kommt.

Der Anwendung jeder solchen Gleichung haftet der Mangel an, daß bei der Bestimmung des Eintausches an natürlichen Tonen verschiedenartige Kationen ausgetauscht werden, so daß die Konstante der Gleichung im Verlauf der Isotherme verschiedene Werte besitzen kann. Es

kann aber auch sein, daß allgemein die kinetischen Voraussetzungen nicht exakt genug zutreffen, wie ja auch die allen diesen Gleichungen zugrunde liegende Langmuir'sche Adsorptionsisotherme die praktischen Fälle im allgemeinen nicht fehlerfrei beschreibt [vgl. auch Marshall (24)].

Eine praktische Methode zur direkten Bestimmung des *S*-Wertes an Tonen.

Wir haben nun versucht, eine einfache und zuverlässige Methode zur Ermittlung des *S*-Wertes auszuarbeiten, die keiner mathematischen Extrapolation bedarf, denn man wird stets eine direkte Bestimmung, wenn sie möglich ist, einer mathematischen Berechnung vorziehen.

Die Eintauschisothermen der bearbeiteten Tone machen es sehr wahrscheinlich, daß praktisch bei endlichen Konzentrationen und $NH_4^{\cdot}$-Angeboten der Endwert erreicht wird. Wann das der Fall ist, hängt natürlich von der zahlenmäßigen Größe des betreffenden *S*-Wertes ab. Das eröffnet nun die Möglichkeit, mit nur zwei Bestimmungen den Endwert recht genau zu treffen.

Es ist zunächst bei einer für alle Beträge des *S*-Wertes geeigneten Konzentration und Menge von NH_4Cl der Eintauschwert zu ermitteln. Aus diesem ergibt sich die Größenordnung des festzustellenden *S*-Wertes und damit Menge und Konzentration der NH_4Cl-Lösung, die zu einer direkten und genauen Bestimmung des *S*-Wertes führt.

Nach Durchsicht des vorliegenden Zahlenmaterials scheint folgender Ansatz als Norm geeignet, die wir als Vorschrift zur *S*-Wert-Bestimmung vorschlagen:

100 g der bei 105° getrockneten Substanz werden mit 200 mval einer gegen Bromthymolblau neutralen 0,2 n NH_4Cl-Lösung (1000 cm³) 12 Stunden lang geschüttelt und 2 Tage stehen gelassen. Die überstehende Lösung wird, vorsichtshalber auch wenn sie klar ist, durch ein trockenes Filter filtriert; auf jeden Fall muß eine völlig klare Lösung zur Titration verwendet werden.

Zur Bestimmung der $NH_4^{\cdot}$-Restkonzentration prüft man zunächst das Filtrat mit Bromthymolblau, ob es alkalisch reagiert. Gegebenenfalls neutralisiert man mit 0,1 n HCl, bis der Indikator von grün (neutral) nach gelb (sauer) umschlägt, wobei man mit der ursprünglichen NH_4Cl-Lösung, der einige Tropfen Indikator zugesetzt sind, vergleicht. — Bei saurer Reaktion wird der Auszug nicht neutralisiert.

Die $NH_4^{\cdot}$-Restkonzentration wird in 25 cm³ des Filtrats nach der Formaldehydmethode bestimmt. Man versetzt dazu mit 5 cm³ Formalin, das gegen Bromthymolblau neutralisiert wurde, und titriert mit karbonatfreier NaOH (0,1 n) gegen Phenolphthalein. In gleicher Weise hat man vorher die $NH_4^{\cdot}$-Konzentration der NH_4Cl-Ausgangslösung bestimmt. Bei beiden Bestimmungen wird mit derselben Pipette entnommen.

In weiteren 25 cm³ des Filtrats ermittelt man gravimetrisch die Cl'-Konzentration, die in gleicher Weise vorher in der Ausgangslösung bestimmt worden ist. Daraus ergibt sich *L*, die Anzahl cm³ Lösung je 100 g Ton, auf die der Eintausch von 25 cm³ umzurechnen ist:

$$\frac{L}{1000} = \frac{\text{mg AgCl vorher}}{\text{mg AgCl nachher}}.$$

Die $NH_4^{\cdot}$-Restmenge unter Berücksichtigung der „salzfreien Wasserhaut" ist dann

$$= \frac{\text{cm}^3\ 0{,}1\text{ n NaOH} \cdot L}{250}\ \text{mval}$$

und der gesuchte $NH_4^{\cdot}$-Eintausch die Differenz zwischen $NH_4^{\cdot}$-Angebot und $NH_4^{\cdot}$-Restmenge.

Von der Größe des so bestimmten Eintauschwertes hängt die Größenordnung des Angebotes und der Konzentration ab, die man im zweiten Ansatz benutzt, um den Endwert *S* direkt als Eintausch zu finden. Aus unserem Zahlenmaterial ergibt sich als geeignet folgende Vorschrift:

Der erste Ansatz ergab einen $NH_4^{\cdot}$-Eintausch von	Der zweite Ansatz erfordert das $NH_4^{\cdot}$-Angebot	die Konzentration
1. 0,0— 7,5 mval/100 g	200 mval/100 g	0,2 n
2. 7,5—15,0 mval/100 g	250 mval/100 g	0,2 n
3. 15,0—20,0 mval/100 g	500 mval/100 g	0,2 n
4. 20,0—50,0 mval/100 g	600 mval/100 g	0,5 n
5. über 50,0 mval/100 g	800 mval/100 g	1,0 n

Hinsichtlich der Einwaagen zu diesen Ansätzen gilt folgendes: Für den ersten Ansatz können verhältnismäßig geringe Mengen genommen werden, da dieser nur grobe Werte liefert, z. B. 10 g Ton mit 100 cm³ 0,2 n NH_4Cl-Lösung. Für den zweiten Ansatz empfehlen wir, unter Berücksichtigung, daß die Einwaage um so kleiner gewählt werden kann, je größer der *S*-Wert ist, für die

Gruppe 1 eine Einwaage von 100 g,
Gruppe 2 eine Einwaage von 50 g,
Gruppe 3 eine Einwaage von 25—40 g,
Gruppe 4 und 5 eine Einwaage von 20—25 g.

Man kann aber auch mit wesentlich geringeren Tonmengen auskommen, wobei, wie bei jeder Abweichung von einer 100-g-Einwaage, die angebotene NH_4Cl-Menge im selben Verhältnis zu verkleinern, die Konzentration aber unverändert zu lassen ist. So haben weitere Versuche gezeigt, daß man beim Ben-

tonit *S*-Wert-Bestimmungen an einer Einwaage von nur 2,5 g mit 20 cm³ 1,0 n NH_4Cl-Lösung mit recht guter Genauigkeit ausführen kann. Man verfährt zweckmäßig wie folgt: Nach der Abtrennung vom Ton, die bei diesen kleinen Mengen besser durch Zentrifugieren erfolgt, werden 5 cm³ der Lösung abpipettiert und zur je zweimaligen Bestimmung des $NH_4^{\cdot}$-Eintausches und der Cl'-Konzentration auf 100 cm³ verdünnt. Bei der Titration zur Ermittlung des Eintausches verwendet man 0,02 n NaOH. Zur Kontrolle werden $NH_4^{\cdot}$- und Cl'-Konzentration der Ausgangslösung unter möglichst gleichen Umständen bestimmt: bei gleicher Verdünnung und bei Verwendung der gleichen Pipetten und des gleichen Meßkolbens, um die Fehler der Geräte auszuschalten.

Der Vergleich der oben angegebenen Ansätze mit den Eintauschisothermen der hier untersuchten Tone zeigt, daß der Eintauschwert der Bestimmung im zweiten Ansatz den *S*-Wert auf mindestens 5 Proz. genau erreicht.

Die Anleitung ist unter der Voraussetzung aufgestellt, daß der *S*-Wert 100 mval/100 g Ton nicht wesentlich überschreitet, was bis jetzt für alle natürlichen Tone zutrifft. Nötigenfalls wäre es leicht, den zweiten Ansatz entsprechend zu erhöhen.

Unsere hier beschriebenen Untersuchungen sind an recht reinen Tonen ausgeführt worden. Wir sehen aber keine grundsätzlichen Bedenken, diese Vorschrift zur Bestimmung des *S*-Wertes auch bei weniger reinen Tonen oder bei Tonböden anzuwenden.

„Salzfreie Wasserhaut" der Tone und innerkristalline Quellung des Bentonits.

Ein Vergleich der einzelnen Tone miteinander zeigt, daß die Werte für die „salzfreie Wasserhaut", also für den Wasserentzug aus der Salzlösung durch den getrockneten Ton, bei gleicher Konzentration der NH_4Cl-Lösung (z. B. 0,1 n), mit steigendem *S*-Wert, also wie zu erwarten war, mit der Menge der Kationen des Tons zunehmen. Bei der Kapselerde, die von den hier untersuchten Tonen den kleinsten *S*-Wert hat, ist schließlich kein Wasserentzug mehr zu beobachten.

Beim Bentonit, der für die Menge der austauschbaren Kationen und für die „salzfreie Wasserhaut" die höchsten Werte zeigt, ist ein Vergleich dieser „salzfreien Wasserhaut" mit der bei der innerkristallinen Quellung aufgenommenen Wassermenge interessant.

Hierzu wurde, um möglichst einfache Verhältnisse zu haben, ein Bentonit, dessen austauschfähige Kationen möglichst vollständig durch $Ca^{\cdot\cdot}$ ersetzt waren, in verschieden konzentrierten $CaCl_2$-Lösungen untersucht; dazu kamen einige ergänzende Messungen an einem $NH_4^{\cdot}$-Bentonit in NH_4Cl-Lösung.

Zur Darstellung des mit $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen gesättigten Bentonits wurden die Filtrationsrückstände der NH_4Cl-Eintauschversuche solange mit konzentrierter $CaCl_2$-Lösung behandelt, bis in der überstehenden Lösung kein $NH_4^{\cdot}$ mehr nachzuweisen war. Das Präparat wurde dann durch Waschen und Schütteln mit Wasser und schließlich mit Alkohol vom $CaCl_2$ befreit und zuletzt mit Petroläther gewaschen.

Dieser Bentonit wurde nach Trocknung bei 105° in Einwaagen von 12,5 oder 25 g mit $CaCl_2$-Lösungen steigender Konzentrationen angesetzt (200 cm³ auf 25 g Ton).

Nach 12stündigem Schütteln und dreitägigem Stehen wurde filtriert und in den Filtraten die Cl'-Konzentrationen bestimmt, um die „salzfreie Wasserhaut" zu ermitteln. Gleichzeitig wurde zur Kontrolle der $Ca^{\cdot\cdot}$-Ionen-Gehalt bestimmt.

Die Werte für die „salzfreie Wasserhaut" ergaben sich zunächst aus der Änderung der Cl'-Konzentration. Die Kontrollbestimmungen an den $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen bestätigten bei den konzentrierten Lösungen die Werte. Bei den verdünnten Lösungen wurden zu hohe $Ca^{\cdot\cdot}$-Konzentrationen gefunden, die durch hydrolytische Bildung von $Ca(OH)_2$ verursacht sind. Bei der 0,05 n-Lösung betrug diese $Ca(OH)_2$-Menge 3,8 mval/100 g Ton.

Um ein Maß für die Wassermengen zu haben, die infolge der innerkristallinen Quellung zwischen die Schichtebenen des Montmorillonitkristalls treten, haben wir Debye-Scherrer-Aufnahmen des Tons unter der Salzlösung angefertigt. Dazu wurden die Suspensionen in Markröhrchen gesaugt, deren unteres Ende abgebrochen war. Dieses wurde dann vorsichtig mit Wachs verschlossen und das andere Ende abgeschmolzen, wobei sorgfältig darauf geachtet wurde, daß keine Erwärmung der Suspension stattfand. Zu den Aufnahmen diente eine Kamera mit größerem Durchmesser ($r = 180/\pi$). Der Schichtebenenabstand wurde durch Ausmessen der innersten Interferenz (001) ermittelt.

Die Werte für den Schichtebenenabstand sind schwierig zu messen. Da die Kontrollwerte aber nur sehr geringe Abweichungen zeigen, dürften diese Messungen zuverlässig sein.

Tabelle XI. Schichtebenenabstand und „salzfreie Wasserhaut" von Ca-Bentonit in $CaCl_2$-Lösung.

Konzentration der Lösung in n	„Salzfreie Wasserhaut" W in cm³/100 g Ton	Schichtebenen-Abstand d (001) in Å
2,0	20	18,97 19,07
1,0	20	—
0,5	32	19,2
0,1	32	—
0,05	36	19,9 19,7
H_2O	—	20,05
bei 105° getrocknet:	—	11,43

Es ergibt sich, wie Tabelle XI zeigt, eine beträchtliche Zunahme der „salzfreien Wasserhaut" mit abnehmender Konzentration der Salz-

lösung, was auch Alten und Kurmies gefunden haben. Demgegenüber ist der Schichtebenenabstand in der 0,05 n Salzlösung nur wenig größer als in der 2 n Lösung. Da der Schichtebenenabstand als ein Maß für die Menge Wasser gelten darf, die zwischen die Schichtebenen eingetreten ist, ist also die Wasseraufnahme bei der innerkristallinen Quellung von der Konzentration der Salzlösung sehr viel weniger abhängig als die „salzfreie Wasserhaut".

Als NH_4^+-Bentonit wurde der zur Bestimmung des S-Wertes durch NH_3-Destillation früher hergestellte Bentonit verwendet. Für den Versuch in konzentrierter NH_4Cl-Lösung (3,0 n) diente unbehandelter Bentonit, da hier schon durch die Salzlösung eine vollständige Absättigung mit NH_4^+-Ionen erfolgt (siehe Tab. III).

Für den Schichtebenenabstand beim NH_4^+-Bentonit ergaben sich folgende Werte:

in 3,0 n NH_4Cl-Lösung	14,35 Å
in 0,05 n NH_4Cl-Lösung . . .	14,7 Å
in dest. H_2O	15,0 Å

Der Vergleich zeigt, daß die Wassereinlagerung zwischen die Schichtebenen infolge der innerkristallinen Quellung beim Ca^{++}-Bentonit sehr viel größer ist als beim NH_4^+-Bentonit. Dagegen bewirkt die Änderung der Konzentration der Lösungen bei beiden Bentoniten nur eine geringe Änderung der Wassereinlagerung, die wohl auf der Zurückdrängung der Dissoziation der zwischen den Schichtebenen gebundenen austauschfähigen Kationen beruht.

Über den Ort im Kristallgitter des Montmorillonits, an dem die austauschbaren Kationen gebunden sind, wissen wir zur Zeit noch nichts unbedingt Sicheres. U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm (12) hatten zuerst an eine Bindung an die unabgesättigten Si-O-Valenzen an den Außenrändern der Schichtebenen gedacht. Demgegenüber ist von anderer Seite, z. B. von G. Wiegner (30) und H. Pallmann (28) die Vorstellung vertreten worden, daß auch zwischen den Schichtebenen im Inneren der Kristalle austauschbare Kationen gebunden seien. Zur Erklärung dieser Bindung im Inneren haben W. Noll (26) und C. E. Marshall (24) darauf hingewiesen, daß die Aluminiumsilikatebenen des Montmorillonits negative Ladungen besitzen können, u. a. durch Ersatz einiger Si-Ionen durch Al-Ionen. Die negativen Ladungen werden durch die austauschbaren Kationen an diesen Schichtebenen neutralisiert.

Diese Kationen wären dann ähnlich gebunden wie die K^+-Ionen im Muskowit und die entsprechenden großen Kationen in anderen Glimmern. Für den Kationenaustausch ergibt sich aber der wesentliche Unterschied, daß in solchen Glimmern diese zwischen den Schichtebenen gebundenen Kationen am normalen Kationenaustausch nicht beteilgt sein können, da die Schichtebenen starr miteinander verbunden sind und dadurch das Innere unzugänglich ist. Dagegen werden jedoch entsprechend gebundene Kationen austauschbar sein, die außen an den Basisflächen der Kristalle liegen. Für die Unzugänglichkeit des Inneren des Glimmergitters spricht auch das Verhalten des hier untersuchten Glimmers von Sárospatak. Er enthält 6,7 Proz. K_2O (siehe die Analyse des reinen Glimmers bei 16). Diese K^+-Ionen werden aber fast vollständig im unzugänglichen Gitterinneren gebunden sein, denn bei den ausgetauschten Kationen fanden wir nur Spuren von K^+-Ionen und überwiegend andere Kationen wie Ca^{++}, Mg^{++}, die durch natürliche Einflüsse die außenliegenden K^+-Ionen ersetzt haben.

Während also beim Glimmer und ebenso beim Kaolinit die austauschfähig gebundenen Kationen nur an den Außenflächen der Kristalle sitzen, ist beim Montmorillonit infolge seiner Fähigkeit der innerkristallinen Quellung das Kristallinnere zugänglich, so daß hier der Kationenaustausch auch im Inneren erfolgen kann. Der oben gezeigte Zusammenhang zwischen dem Betrag des innerkristallin aufgenommenen Quellungswassers und der Art der austauschbar gebundenen Kationen und ihres Dissoziationsgrades ist eine gute Stütze für die Annahme, daß die austauschfähigen Kationen im Montmorillonitkristall zum beachtlichen Teil im Inneren der Kristalle gebunden sind.

Neben diesen „glimmerartig" gebundenen austauschbaren Kationen vermuten wir beim Montmorillonit wie bei den Glimmern und beim Kaolinit auch an den Rändern der Schichtebenen gebundene Kationen, wie sie Hofmann, Endell und Wilm seinerzeit vorschlugen und es ähnlich auch H. Pallmann (28) annimmt.

Zusammenfassung.

Es wurde an einigen Tonen, die möglichst einheitlich aus einem Mineral der Montmorillonit- oder der Kaolinit-Gruppe bzw. der Gruppe der glimmerartigen Tonmineralien bestanden, der Umtausch der austauschfähig gebundenen Kationen gegen Ammonchlorid, sowie die Gesamtmenge der austauschfähigen Kationen bestimmt. Dabei wurde die durch die Wasserbeanspruchung des Tons bzw. seiner austauschbar gebundenen Kationen bewirkte Erhöhung der Anionenkonzentration, die sogenannte „salzfreie Wasserhaut", mitbestimmt und berücksichtigt.

Bei der Bestimmung der Gesamtmenge der basenbildenden Kationen, *S*-Wert, ergibt die Anwendung der Gleichung von P. Vageler Werte, die nicht sehr genau sind. Eine ähnlich dem Versuch von H. Jenny kinetisch abgeleitete Austauschgleichung ergab etwas bessere Resultate.

Darüber hinaus zeigten unsere Versuche aber, daß es möglich ist, ohne das unvollkommene Hilfsmittel von Gleichungen, auf Grund einer Bestimmung, die die Größenordnung des *S*-Wertes anzeigt, eine zweite Bestimmung mit solcher Konzentration und Menge der NH_4Cl-Lösung anzusetzen, daß die Menge der eingetauschten NH_4-Ionen direkt den *S*-Wert auf wenigstens 5 Proz. genau ergibt. An Hand unserer Versuche wurde eine Vorschrift zur Bestimmung des *S*-Wertes mit den hierzu geeigneten Konzentrationen und Mengen der NH_4Cl-Lösung ausgearbeitet.

Die Größe der sogenannten „salzfreien Wasserhaut" steigt bei vergleichbaren Konzentrationen mit dem *S*-Wert der untersuchten Tone.

Bei Bentonit, dessen austauschfähige Kationen aus nur einer Ionenart bestehen, ist unter einer Salzlösung der gleichen Kationen die Änderung des Schichtebenenabstandes bei verschiedenen Konzentrationen der Lösung sehr gering. Sehr groß ist dagegen die Änderung des Schichtebenenabstandes und damit des Quellungswassergehaltes bei Wechsel der Art der austauschbaren Kationen. Dies ist eine gute Stütze für die Annahme, daß bei Montmorillonit ein beachtlicher Teil der austauschbaren Kationen im Inneren der Kristalle an den Schichtebenen gebunden ist, im Gegensatz zu den glimmerartigen Tonmineralien und dem Kaolinit, bei denen diese Kationen nur an den Außenflächen der Kristalle sitzen.

* * *

Herrn Dr.-Ing. E. Maegdefrau sind wir für seine Beratung bei der Arbeit zu besonderem Dank verpflichtet. Die Deutsche Forschungsgemeinschaft hat uns durch Bereitstellung von Apparaten unterstützt.

Literaturverzeichnis.

1. F. Alten, Landwirtsch. Versuchsstat. **115**, H. 3/6 (1933).
2. F. Alten und B. Kurmies, Angew. Chem. **48**, Beih. 21 (1935).
3. O. Bottini, Atti R. Acad. Naz. d. Lincei 23_1, 142 (1936); Kolloid-Z. **76** (1937).
4. C. W. Correns, Naturwiss. **24**, 117 (1936).
5. C. W. Correns und F. K. Schlünz, Z. Pflanzenernährg. **44**, 316 (1936).
6. F. G. Donnan, Z. Elektrochem. **17**, 572 (1911); F. G. Donnan und W. E. Garner, Trans. Chem. Soc. **115**, 1313 (1919); F. G. Donnan und E. A. Guggenheim, Z. physik. Chem. Abt. A **162**, 346 (1932); F. G. Donnan, Z. physik. Chem. Abt. I **168**, 369 (1934); E. Hückel, Kolloid-Z. **36**, 204 (1925).
7. W. Eitel und H. E. Schwiete, Naturwiss. **22**, 403 (1934).
8. K. Endell und P. Vageler, Ber. dtsch. keram. Ges. **13**, 377 (1932).
9. K. Endell, U. Hofmann und D. Wilm, Ber. dtsch. keram. Ges. **14**, 407 (1933).
10. K. Endell, U. Hofmann und D. Wilm, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **1934**, Nr. 20—22.
11. K. Endell, H. Fendius und U. Hofmann, Ber. dtsch. keram. Ges. **15**, 595 (1934).
12. U. Hofmann, K. Endell und D. Wilm, Angew. Chem. **47**, 539 (1934).
13. R. Seifert, J. Ehrenberg, B. Tiedemann, K. Endell, U. Hofmann und D. Wilm, Mitt. preuß. Versuchsanstalt Wasserbau und Schiffbau (Berlin **1935**), Heft 20.
14. K. Endell, U. Hofmann und E. Maegdefrau, Zement **24**, 625 (1935).
15. A. Jacob, U. Hofmann, H. Loofmann und E. Maegdefrau, Angew. Chem. **48**, Beih. 21 (1935).
16. E. Maegdefrau und U. Hofmann, Z. Kristallogr. Abt. A **98**, 31 (1937).
17. E. Maegdefrau und U. Hofmann, Z. Kristallogr. Abt. A **98**, 299 (1937).
18. R. E. Grim und R. H. Bray, J. Amer. ceram. Soc. **19**, 307 (1936); R. E. Grim, R. H. Bray und W. F. Bradley, Amer. Mineralogist **22**, 813 (1937).
19. J. W. Gruner, Z. Kristallogr. Abt. A **83**, 75 (1932).
20. H. Jenny, J. physic. Chem. **36**, 2217 (1932).
21. H. Jenny, J. physic. Chem. **40**, 501 (1936).
22. W. P. Kelley und H. Jenny, Soil Sci. **41**, 367 (1936).
23. E. Kieffer, Sprechsaal Keramik, Glas, Email **61**, 941 (1928).
24. C. E. Marshall, Z. Kristalogr. **90**, 8 (1935); C. E. Marshall und R. S. Gupta, J. Soc. chem. Ind. **52**, 433 (1933); H. Paver und C. E. Marshall, J. Soc. chem. Ind. **53**, 750 (1934).
25. S. Mattson, Soil Sci. **33**, 307 (1932).
26. W. Noll, Chem. d. Erde **10**, 129 (1936).
27. H. Pallmann, Bodenkdl. Forschg. **4**, 21 (1938).
28. H. Pallmann, Vortr. Erdbaukurs d. E. T. H. (Zürich 1938).
29. P. Vageler, Der Kationen- und Wasserhaushalt des Mineralbodens (Berlin 1932).
30. G. Wiegner, Trans. Third Int. Congr. Soil Sci. London **3**, 5 (1936).
31. A. v. Moos, Geol. Rundschau **29**, 368 (1938); Schweiz. Bauztg. **111**, Nr. 21, 22 (1938).
32. H. Lehmann, Ber. dtsch. keram. Ges. 20_2 (1939).

Aus dem Physikalischen Institut der kaiserlichen Universität zu Osaka.

Zur Theorie der Doppelbrechung bei nicht-kugelförmigen Kolloiden im Ultraschallfelde.

Von Syôten Oka. (Eingegangen am 23. Dezember 1938)

Einleitung.

Burger und Söllner beobachteten bei Anwendung von stehenden Ultraschallwellen kleiner Amplitude eine Orientierung von makroskopischen, nicht-kugelförmigen, in einer Flüssigkeit suspendierten Teilchen (Glas, Quarz, Glimmer)[1]. Und zwar werden die Partikeln so ausgerichtet, daß ihre langen Achsen zur Fortpflanzungsrichtung der Schallwellen senkrecht stehen. Die Ausrichtung der Teilchen äußert sich auch darin, daß in den Wellenbäuchen ein Glitzern auftritt. Bei kugelförmigen Partikeln tritt erwartungsgemäß keine Orientierung ein. Wie ultramikroskopische Beobachtungen zeigen, werden auch typisch anisodimensionale kolloide Teilchen, z. B. von Vanadiumoxyd- und Eisenoxydsolen durch Ultraschallfelder ausgerichtet. Bringt man also in einer solchen Suspension nicht-kugelförmiger Teilchen ein Ultraschallfeld an, so ist die Erscheinung der Doppelbrechung zu erwarten. Dieser Effekt wurde neuerdings tatsächlich von H. Kawamura im Schallfrequenzgebiet zwischen 2540 und 5240 kHz beobachtet[2]. Schickt man nämlich durch ein Vanadiumoxydsol senkrecht zur Richtung der Schallfortpflanzung einen Lichtstrahl hindurch, welcher unter 45° gegen jene Richtung polarisiert ist, so geht er durch ein als Analysator wirkendes Nicol'sches Prisma, welches sich mit dem Polarisator in gekreuzter Stellung befindet, hindurch. Wie zu erwarten, nimmt die Intensität des durch den Analysator hindurchgehenden Lichtes mit der Schallintensität zu, und bei genügend starken Schallfeldern tritt ein Sättigungseffekt auf. Diese von Kawamura beobachtete Erscheinung wollen wir im folgenden „akustische Doppelbrechung" nennen.

Der Erklärung dieser Erscheinung kann man wohl analoge Vorstellungen wie bei der elektrooptischen Doppelbrechung zugrunde legen. Infolge des Orientierungseffekts verhält sich eine Suspension nicht-kugelförmiger Teilchen im Ultraschallfelde wie ein optisch einachsiger Kristall, dessen optische Achse in der Schallfortpflanzungsrichtung liegt. Wie in der Langevinschen Theorie der elektrooptischen Doppelbrechung schreiben wir jedem anisodimensionalen Teilchen hinsichtlich seiner optischen Polarisierbarkeit die Symmetrie eines dreiachsigen Ellipsoides zu. Die Anisotropie der Polarisierbarkeit kann dabei entweder darauf beruhen, daß die Teilchen selbst anisotrope Kristalle sind, oder, daß sie zwar optisch isotrop aber nicht kugelförmig sind[3]. Für die im folgenden gegebene Theorie der „akustischen Doppelbrechung" ist das jedoch ohne Bedeutung.

Richtwirkung an frei suspendierten scheibchenförmigen Teilchen.

Die Konzentration des Sols sei so klein, daß die Teilchen einzeln und als voneinander unabhängig betrachtet, daß also die Wechselwirkungen zwischen ihnen vernachlässigt werden. Außerdem wollen wir uns auf scheibchenförmige Teilchen beschränken. Dann haben wir gewissermaßen den Fall frei suspendierter Rayleigh-Scheiben, und es ist möglich, die Ergebnisse der Theorie von King[4] anzuwenden.

King leitet für vollkommen starre und sehr dünne, frei hängende Rayleigh-Scheiben den zeitlichen Mittelwert $\overline{L}$ des Drehmoments ab, indem er sowohl die Beugungseffekte wie den Trägheitsfaktor berücksichtigt. Im Falle der ebenen stehenden Schallwelle, deren Geschwindigkeitspotential durch

$$\Phi = A \cos \varkappa z \cos \omega t \qquad (1)$$

gegeben wird, gilt

$$\overline{L} = -\frac{2}{3} \varrho_0 a^3 (A \varkappa)^2 \sin 2\theta \cdot \left[\sin^2 \varkappa z \frac{m_1 \left\{ 1 + \frac{2}{5} (\varkappa a)^2 \cos^2 \theta \right\}}{m_1 + m_0 \left\{ 1 + \frac{1}{5} (\varkappa a)^2 \right\}} - \frac{2}{15} \cos^2 \varkappa z \frac{I_1}{I_1 + I_0} (\varkappa a)^2 \cos 2\theta \right], \qquad (2)$$

wobei ϱ_0 = Dichte des Mediums, a = Radius der Scheibe, m_1 = Scheibenmasse, $m_0 = \frac{8}{3} \varrho_0 a^3$, $I_1 = \frac{1}{4} m_1 a^2$, $I_0 = \frac{2}{15} m_0 a^2$, θ = Winkel zwischen Schallfortpflanzungsrichtung und der Scheiben-

[1] F. J. Burger und K. Söllner, Trans. Faraday Soc. **32**, 1598 (1936).

[2] H. Kawamura, Kagaku (= Naturwissenschaften) **7**, 6, 54, 139 (1938), japanisch.

[3] Siehe z. B. Frank-v. Mises, Differentialgleichungen der Physik **2**, 720 (1935); Graetz, Handbuch der Elektrizität und Magnetismus **4**, 150.

[4] L. V. King, Proc. Roy. Soc. **153**, 17 (1935).

normale, z = vom Knoten an gerechneter Abstand, $A\varkappa$ = Geschwindigkeitsamplitude.

Die Gültigkeit der Gleichung (2) ist auf den Fall beschränkt, daß der Scheibenumfang sehr klein gegenüber der Schallwellenlänge ist ($\varkappa a \ll 1$).

Das Drehmoment für die Knoten bzw. Bäuche der Schwingung ergibt sich aus (2):

$$\overline{L}_{Bauch} = -\frac{2}{3}\varrho_0 a^3 (A\varkappa)^2 \sin 2\theta \cdot \frac{m_1\left\{1+\frac{2}{5}(\varkappa a)^2\cos^2\theta\right\}}{m_1+m_0\left\{1+\frac{1}{5}(\varkappa a)^2\right\}}, \quad (3)$$

$$\overline{L}_{Knoten} = \frac{2}{45}\varrho_0 a^3 (A\varkappa)^2 \sin 4\theta \cdot \frac{I_1}{I_1+I_0}(\varkappa a)^2. \quad (4)$$

Folglich ist das Verhältnis $\overline{L}_{Knoten}/\overline{L}_{Bauch}$ von der Größenordnung $\frac{1}{15}(\varkappa a)^2$. Nimmt man nun eine Ultraschallwelle von der Frequenz 3000 kHz an, was in Wasser einer Wellenlänge von 0,5 mm entspricht, so folgt bei dem Radius $a = 10\,\mu$ $(\varkappa a)^2 \approx \frac{1}{100}$. Wir brauchen also nur mit dem Drehmoment in den Bäuchen zu rechnen. Außerdem vernachlässigen wir in (3) die Glieder mit $(\varkappa a)^2$ und führen mit King, als Korrektur auf endliche Scheibendicke, statt m die Größe $m_1 - m_f$ (m_f = Masse der von der Scheibe verdrängten Flüssigkeitsmenge) ein. Dann folgt

$$\overline{L} = -\frac{2}{3}\varrho_0 a^3 (A\varkappa)^2 \frac{m_1 - m_f}{m_1 - m_f + m_0}\sin 2\theta \quad (5)$$

oder

$$\overline{L} = -\beta \sin 2\theta \quad (6)$$

mit der Abkürzung

$$\beta = \frac{2}{3}\varrho_0 a^3 \frac{m_1 - m_f}{m_1 - m_f + m_0}(A\varkappa)^2. \quad (7)$$

β möge positiv oder negativ sein, je nachdem die Dichte ϱ_1 der Scheibe größer oder kleiner ist als die des umgebenden Mediums.

Verteilungsfunktion.

Die potentielle Energie des Scheibchens läßt sich nach (6) in der Form

$$U = -\frac{\beta}{2}\cos 2\theta \quad (8)$$

schreiben. Folglich wird die Lage kleinster Energie durch $\theta = 0$ oder $\theta = \frac{\pi}{2}$ gegeben, je nachdem $\beta > 0$ oder $\beta < 0$ ist. Die Scheibchen werden also bestrebt sein, sich in die Fortpflanzungsrichtung der Schallwelle einzustellen. Dem wirkt aber die Temperaturbewegung entgegen, so daß ein statistisches, temperaturabhängiges Gleichgewicht entsteht.

Nach dem Boltzmann'schen Verteilungsgesetz wird die Anzahl der Teilchen im Raumwinkelbereich $d\Omega$ gleich

$$Ce^{-\frac{U}{kT}}a\Omega = Ce^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta}\, a\Omega \quad (9)$$

sein, wobei C eine Konstante bedeutet. k ist die Boltzmann'sche Konstante und T die absolute Temperatur[5]).

Berechnung der mittleren Polarisierbarkeiten α_p und α_s.

Wir führen ein raumfestes Koordinatensystem x, y, z und ein scheibchenfestes System ξ, η, ζ ein. Die z-Richtung sei Schallfortpflanzungsrichtung und x-Richtung sei die Richtung des einfallenden Lichtes (Fig. 1). Die Richtungs-

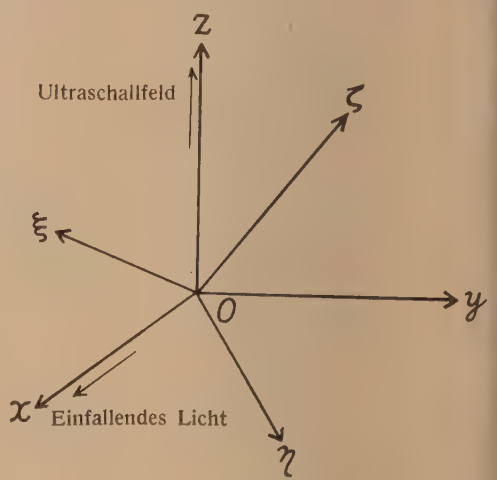


Fig. 1

	x	y	z
ξ	α_1	β_1	γ_1
η	α_2	β^2	γ_2
ζ	α_3	β_3	γ_3

kosinus der beiden Bezugssysteme mögen durch obenstehende Tabelle gegeben sein. Ferner sollen die Achsen ξ, η, ζ mit den Richtungen der Hauptpolarisierbarkeiten b_1, b_2, b_3 des Teilchens zusammenfallen.

Bezeichnet man das auf die Teilchen wirkende, von der Lichtwelle herrührende elektrische Feld mit E_ξ, E_η, E_ζ, so ist das in einem beliebig orientierten Teilchen induzierte elektrische Moment durch folgende Komponenten in Richtungen der drei Hauptachsen des Teilchens gegeben

[5]) R. Pohlmann, Z. Physik **107**, 497 (1937).

$$\left.\begin{aligned}\mu_\xi &= b_1 E_\xi,\\ \mu_\eta &= b_2 E_\eta,\\ \mu_\zeta &= b_3 E_\zeta.\end{aligned}\right\} \tag{10}$$

Schwingt der elektrische Vektor des einfallenden Lichtes parallel zum Ultraschallfeld, ist also $E_x = E_y = 0$, so folgt $E_\xi = \gamma_1 E_z$, $E_\eta = \gamma_2 E_z$, $E_\zeta = \gamma_3 E_z$, und es ergibt sich für die z-Komponente des induzierten Moments

$$m_z = B_z E_z, \tag{11}$$

wobei

$$B_z = b_1\gamma_1^2 + b_2\gamma_2^2 + b_3\gamma_3^2 \tag{12}$$

ist.

Schwingt dagegen der Vektor senkrecht zum Ultraschallfelde, so folgt für die y-Komponente des induzierten Moments

$$m_y = B_y E_y \tag{13}$$

mit der Abkürzung

$$B_y = b_1\beta_1^2 + b_2\beta_2^2 + b_3\beta_3^2. \tag{14}$$

Die von den Komponenten des einfallenden Lichtes E_z und E_y im Mittel induzierten Momente seien $\overline{m}_z$ bzw. $\overline{m}_y$. Sie ergeben sich mit Hilfe von (9) zu

$$\overline{m}_z = \frac{\int e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} B_z E_z \, d\Omega}{\int e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} \, d\Omega}, \tag{15}$$

$$\overline{m}_y = \frac{\int e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} B_y E_y \, d\Omega}{\int e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} \, d\Omega}. \tag{16}$$

Um die beiden mittleren Polarisierbarkeiten

$$\alpha_p = \overline{m}_z/E_z \text{ und } \alpha_s = \overline{m}_y/E_y$$

zu erhalten, braucht man also nur noch diese Integrale auszurechnen. Führen wir nun die Euler'schen Winkel θ, φ, ψ ein, so daß

$$\left.\begin{aligned}\beta_1 &= \cos\theta\sin\varphi\cos\psi + \cos\varphi\sin\psi,\\ \beta_2 &= -\cos\theta\sin\varphi\sin\psi + \cos\varphi\cos\psi,\\ \beta_3 &= \sin\theta\sin\varphi\end{aligned}\right\} \tag{17}$$

und

$$\left.\begin{aligned}\gamma_1 &= -\sin\theta\cos\psi,\\ \gamma_2 &= \sin\theta\sin\psi,\\ \gamma_3 &= \cos\theta\end{aligned}\right\} \tag{18}$$

sind, so werden

$$\alpha_p = \frac{\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} B_z \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi}{\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi} \tag{19}$$

und

$$\alpha_s = \frac{\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} B_y \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi}{\int_0^\pi\int_0^{2\pi}\int_0^{2\pi} e^{\frac{\beta}{2kT}\cos 2\theta} \sin\theta \, d\theta \, d\varphi \, d\psi}. \tag{20}$$

Wegen (12), (14), (17) und (18) kann man (19) und (20) auf die Form bringen:

$$\alpha_p = b_3 + \left(\frac{b_1+b_2}{2} - b_3\right)\frac{K}{J}, \tag{21}$$

$$\alpha_s = \frac{b_1+b_2}{2} + \frac{1}{2}\left(b_3 - \frac{b_1+b_2}{2}\right)\frac{K}{J}, \tag{22}$$

wenn man

$$J = \int_0^\pi e^{\frac{\beta}{kT}\cos^2\theta} \sin\theta \, d\theta \tag{23}$$

und

$$K = \int_0^\pi e^{\frac{\beta}{kT}\cos^2\theta} \sin^3\theta \, d\theta \tag{24}$$

setzt.

Optische Anisotropie und Ultraschallfeld.

Die optische Anisotropie wird durch die Differenz der mittleren Polarisierbarkeiten gegeben. Nach (21) und (22) ist sie also gleich

$$\alpha_p - \alpha_s = \left(b_3 - \frac{b_1+b_2}{2}\right)\left(1 - \frac{3}{2}\frac{K}{J}\right). \tag{25}$$

Es ist bemerkenswert, daß die Polarisierbarkeiten nur im ersten Faktor auftreten.

Wir beschäftigen uns im folgenden mit der Auswertung der Integrale J und K. Dabei unterscheiden wir drei Fälle:

I. $\beta > 0$, d. h. $\varrho_1 > \varrho_0$.

In diesem Falle setzen wir

$$\sigma = \sqrt{\frac{\beta}{kT}}. \tag{26}$$

Dann erhalten wir

$$J = \frac{2}{\sigma}\Phi(\sigma), \tag{27}$$

$$K = \frac{2}{\sigma}\left[\Phi(\sigma) - \frac{1}{\sigma^2}\Psi(\sigma)\right], \tag{28}$$

wobei

$$\Phi(x) = \int_0^x e^{t^2} dt \tag{29}$$

und

$$\Psi(x) = \int_0^x e^{t^2} t^2 dt \tag{30}$$

sind. Zwischen den beiden Funktionen $\Phi(x)$ und $\Psi(x)$ besteht die Beziehung

$$\Psi(x) = -\frac{1}{2}\Phi(x) + \frac{1}{2}x e^{x^2}. \quad (31)$$

Folglich läßt sich (25) in der Form schreiben:

$$\alpha_p - \alpha_s = \left(b_3 - \frac{b_1+b_2}{2}\right) F(\sigma), \quad (32)$$

wenn wir

$$F(x) = \frac{3}{4}\left[\frac{1}{x\gamma(x)} - \frac{1}{x^2} - \frac{2}{3}\right] \quad (33)$$

setzen. Hier bedeutet

$$\gamma(x) = e^{-x^2}\int_0^x e^{t^2}\,dt. \quad (34)$$

Für kleine Werte von x gilt die Entwicklung

$$F(x) = \frac{2}{15}x^2 + \frac{4}{315}x^4 + \ldots; \quad (35)$$

für große Werte von x nähert sich $F(x)$ dem Wert 1 gemäß der asymptotischen Reihe

$$F(x) \sim 1 - \frac{3}{2}\frac{1}{x^2} - \frac{3}{4}\frac{1}{x^4} + \ldots. \quad (36)$$

Die dabei verwendete asymptotische Reihe

$$\gamma(x) \sim \frac{1}{2}\frac{1}{x} + \frac{1}{4}\frac{1}{x^3} + \frac{3}{8}\frac{1}{x^5} + \ldots. \quad (37)$$

ist von Terazawa näher untersucht und berechnet worden[6]).

II. $\beta < 0$, d. h. $\varrho_1 < \varrho_0$.

Setzt man

$$\sigma = \sqrt{\frac{-\beta}{kT}}, \quad (38)$$

so ergibt sich

$$J = \frac{2}{\sigma}\Phi_1(\sigma) \quad (39)$$

und

$$K = \frac{2}{\sigma}\left[\Phi_1(\sigma) - \frac{1}{\sigma^2}\Psi_1(\sigma)\right] \quad (40)$$

mit

$$\Phi_1(x) = \int_0^x e^{-t^2}\,dt \quad (41)$$

und

$$\Psi_1(x) = \int_0^x e^{-t^2} t^2\,dt. \quad (42)$$

Zwischen den Funktionen $\Psi_1(x)$ und $\Phi_1(x)$ besteht die Beziehung

$$\Psi_1(x) = \frac{1}{2}\Phi_1(x) - \frac{1}{2}x e^{-x^2}. \quad (43)$$

Folglich kann man (25) auf die Form bringen:

$$\alpha_p - \alpha_s = -\frac{1}{2}\left(b_3 - \frac{b_1+b_2}{2}\right) G(\sigma) \quad (44)$$

mit den Abkürzungen

$$G(x) = \frac{3}{2}\left[\frac{1}{x\gamma_1(x)} - \frac{1}{x^2} + \frac{2}{3}\right] \quad (45)$$

und

$$\gamma_1(x) = e^{x^2}\int_0^x e^{-t^2}\,dt. \quad (46)$$

[6]) K. Terazawa, Sci. Rep. Tôhoku Imperial Univ. (1917), 164.

Für kleine Werte von x gilt die Entwicklung

$$G(x) = \frac{4}{15}x^2 - \frac{8}{315}x^4 + \ldots; \quad (47)$$

für große Werte von x nähert sich $G(x)$ dem Wert 1 gemäß der Formel

$$G(x) \approx 1 - \frac{3}{2}\frac{1}{x^2}. \quad (48)$$

Wir nehmen nun an, daß die ζ-Achse des Teilchens hinsichtlich seiner Polarisierbarkeit eine Symmetrieachse ist. Setzt man also $b_1 = b_2$, so erhält man das folgende Ergebnis:

$$\alpha_p - \alpha_s = \begin{cases} (b_3 - b_1)F(\sigma), & \text{für } \beta > 0 \\ -\frac{1}{2}(b_3 - b_1)G(\sigma), & \text{für } \beta < 0, \end{cases} \quad (49)$$

wobei

$$\sigma = \sqrt{\frac{|\beta|}{kT}} = \sqrt{\frac{2}{3}\frac{\varrho_0 a^3}{kT}\left|\frac{m_1 - m_f}{m_1 - m_f + m_0}\right|}\cdot A\varkappa \quad (50)$$

ist. σ ist also der Geschwindigkeitsamplitude der Schallwelle proportional. Die Funktion $F(x)$ und $G(x)$ liegen zwischen 0 und 1, wie Fig. 2 zeigt.

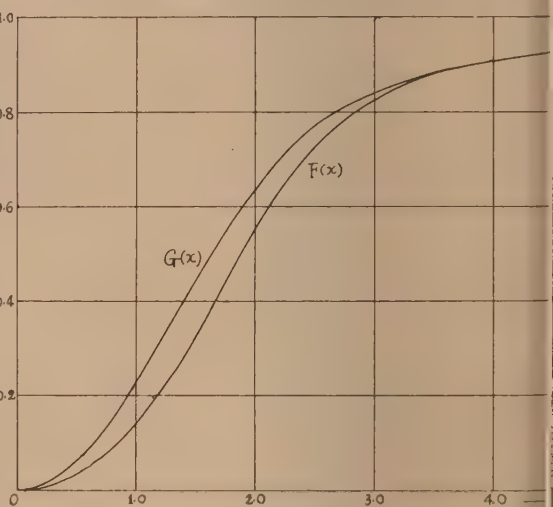


Fig. 2

III. $\beta = 0$, d. h. $\varrho_1 = \varrho_0$.

In diesem Falle ergibt sich unmittelbar $J = 2$ und $K = \frac{4}{3}$, so daß aus (25) $\alpha_p - \alpha_s = 0$ folgt. Das Medium ist also optisch isotrop, und es findet keine Doppelbrechung statt.

Brechungsindex und Polarisierbarkeit.

Wir wollen jetzt den Zusammenhang zwischen dem Brechungsindex und der Polarisierbarkeit untersuchen. Ist α die mittlere Polarisierbarkeit der Teilchen und α' diejenige des Suspensionsmittels, sind ferner N die Anzahl der in 1 cm³ vor-

handenen Teilchen und N' diejenige der Moleküle des Suspensionsmittels in 1 cm³, so gilt für den Brechungsindex n der Suspension allgemein die Beziehung

$$\frac{n^2-1}{n^2+2} = \frac{4\pi}{3}(N\alpha + N'\alpha'). \tag{51}$$

Hierbei ist berücksichtigt, daß die Konzentration der Teilchen sehr klein ist.

Wir bezeichnen nun die Werte von n, α bei abwesendem Ultraschallfelde mit n_0, α_0. Dann gilt

$$\frac{n_0^2-1}{n_0^2+2} = \frac{4\pi}{3}(N\alpha_0 + N'\alpha'). \tag{52}$$

Sobald wir das Ultraschallfeld einschalten, werden die Brechungsindizes für verschiedene Richtungen der elektrischen Feldstärke der optischen Welle verschieden sein. Sind n_p und n_s die Brechungsindizes für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zur Schallfortpflanzungsrichtung schwingt, so folgt

$$\frac{n_p^2-1}{n_p^2+2} = \frac{4\pi}{3}(N\alpha_p + N'\alpha'), \tag{53}$$

$$\frac{n_s^2-1}{n_s^2+2} = \frac{4\pi}{3}(N\alpha_s + N'\alpha'). \tag{54}$$

Dabei haben wir berücksichtigt, daß die Polarisierbarkeit des Suspensionsmittels ungeändert bleibt und ferner, daß die Verdichtung des Mediums in den Bäuchen der Schallwelle verschwindet.

Die Änderungen Δn, $\Delta\alpha$, welche durch Anlegen des Ultraschallfeldes erzeugt werden, sind klein. Durch Differentation von (51) folgt also mit genügender Näherung:

$$\frac{6\,n_0}{(n_0^2+2)^2}\Delta n = \frac{4\pi}{3} N \Delta\alpha, \tag{55}$$

und daraus

$$\frac{6\,n_0}{(n_0^2+2)^2}(n_p - n_0) = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_p - \alpha_0),$$

$$\frac{6\,n_0}{(n_0^2+2)^2}(n_s - n_0) = \frac{4\pi}{3} N(\alpha_s - \alpha_0).$$

Im Experiment wird jedoch nicht $n_p - n_0$ und $n_s - n_0$ einzeln, sondern nur $n_p - n_s$ beobachtet. Dafür findet sich theoretisch die Beziehung

$$n_p - n_s = \frac{2\pi}{9}\frac{(n_0^2+2)^2}{n_0} N(\alpha_p - \alpha_s). \tag{56}$$

$n_p - n_s$ ist also zu $\alpha_p - \alpha_s$ proportional.

Akustische Doppelbrechung.

Setzt man (49) in (56) ein, so ergeben sich

$$n_p - n_s = \begin{cases} \frac{2\pi}{9}\frac{(n_0^2+2)^2}{n_0} N(b_3-b_1) F(\sigma), & \text{für } \beta > 0 \\ -\frac{\pi}{9}\frac{(n_0^2+2)^2}{n_0} N(b_3-b_1) G(\sigma), & \text{für } \beta < 0. \end{cases} \tag{57}$$

Die Suspension im Ultraschallfelde verhält sich wie ein einachsiger Kristall. Wenn $\beta > 0$ ist, so ist die Doppelbrechung positiv oder negativ, je nachdem $b_3 \gtrless b_1$ ist. Wenn dagegen $\beta < 0$ ist, so ist das Verhältnis umgekehrt.

In Fig. 3 bezeichnen wir mit OP die Schwingungsebene des durch einen Polarisator polarisierten, auf die Suspension fallenden Lichtes. Sie bilde den Winkel φ mit der y-Achse. Beim Eintritt in die Suspension spaltet sich die Lichtwelle in zwei Wellen mit den Schwingungsebenen xy und xz, der Phasendifferenz Null. Wenn diese beiden Wellen die Suspension von der Dicke l durchsetzt haben, besitzen sie die Phasendifferenz

$$\Delta = \frac{2\pi}{\lambda} l(n_p - n_s), \tag{58}$$

wo λ die Wellenlänge im Vakuum bedeutet. Sie setzen sich also im allgemeinen zu einer elliptisch polarisierten Welle zusammen. Nach (57) erhalten wir

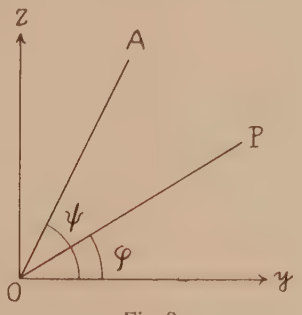


Fig. 3

$$\Delta = \begin{cases} 2CF(\sigma), & \text{für } \beta > 0 \\ -CG(\sigma), & \text{für } \beta < 0 \end{cases} \tag{59}$$

mit der Abkürzung

$$C = \frac{2\pi^2}{9}\frac{(n_0^2+2)^2}{n_0\lambda} l N(b_3 - b_1). \tag{60}$$

Läßt man das aus der Suspension ausgetretene Licht durch einen Analysator hindurchgehen, dessen Schwingungsrichtung OA den Winkel ψ mit der z-Achse bildet, so ist die Intensität des hindurchgehenden Lichtes gleich:

$$I = I_0 \left| \cos^2(\psi - \varphi) - \sin 2\varphi \sin 2\psi \sin^2\frac{\Delta}{2} \right|. \tag{61}$$

Die Intensität I_0 entspricht dem Fall, daß sich der Polarisator und Analysator in paralleler Stellung befinden und daß keine Doppelbrechung vorhanden ist.

Wie bei dem Experiment von Kawamura ist der Fall von besonderem Interesse, daß sich Polarisator und Analysator in gekreuzter Stellung befinden und $\varphi = 45^0$ ist.

Dann wird aus (61)

$$\frac{I}{I_0} = \sin^2 \frac{\Delta}{2}. \tag{62}$$

Da die Phasendifferenz Δ sehr klein ist, dürfen wir setzen

$$\frac{I}{I_0} = \frac{1}{4} \Delta^2. \tag{63}$$

Daher erhalten wir schließlich

$$\frac{I}{I_0} = \begin{cases} C^2 [F(\sigma)]^2, & \text{für } \beta > 0 \\ \frac{1}{4} C^2 [G(\sigma)]^2, & \text{für } \beta < 0. \end{cases} \tag{64}$$

Wir sehen also, daß die Abhängigkeit der Doppelbrechung von dem Ultraschallfelde durch die Funktion $F(\sigma)$ oder $G(\sigma)$ bestimmt wird, je nachdem β positiv oder negativ ist. Nach (50) ist der Argumentwert σ zur Geschwindigkeitsamplitude $A\varkappa$ der Ultraschallwelle proportional. In Fig. 4 haben wir die Funktionen graphisch dargestellt.

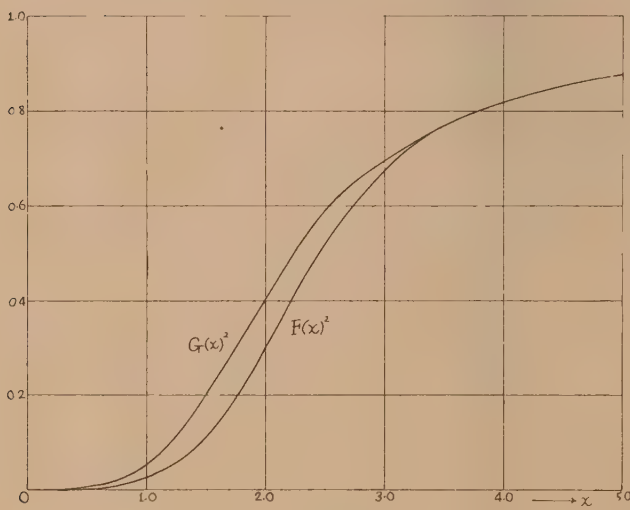


Fig. 4

Analogie mit dem elektrooptischen Kerreffekt.

Unsere Theorie der akustischen Doppelbrechung steht in engem Zusammenhang mit der der elektrischen Doppelbrechung bei dipollosen Gasen. Um dies näher einzusehen, beschränken wir uns im folgenden auf den Fall schwacher Ultraschallfelder. Dann folgt aus (35), (47) und (59)

$$\Delta = \pm \frac{4}{15} C \sigma^2. \tag{65}$$

Das Vorzeichen + und — entspricht dem Fall $\beta > 0$ bzw. $\beta < 0$.

Da die mittlere Energiedichte $\overline{E}$ in der stehenden Ultraschallwelle durch

$$\overline{E} = \frac{1}{2} \varrho_0 (A\varkappa)^2 \tag{66}$$

bestimmt wird, so erhält man unter Berücksichtigung von (50) und (59)

$$\Delta = 2\pi l B_a \overline{E}^2 \tag{67}$$

mit der Abkürzung

$$B_a = \frac{32\pi^2}{405} \frac{(n_0^2+2)^2}{n_0^2 \lambda} \frac{a^3}{kT} \frac{m_1 - m_f}{m_1 - m_f + m_0} N (b_3 - b_1). \tag{68}$$

Wir definieren nun eine Konstante K_a durch

$$K_a = \frac{\lambda}{n_0} B_a, \tag{69}$$

so daß sie praktisch unabhängig von der Wellenlänge des Lichtes wird. Wir erhalten dann

$$K_a = \frac{32\pi^2}{405} \frac{(n_0^2+2)^2}{n_0^2} \frac{a^3}{kT} \frac{m_1 - m_f}{m_1 - m_f + m_0} N (b_3 - b_1). \tag{70}$$

Wir wenden uns jetzt dem Fall der elektrischen Doppelbrechung zu. Von Kerr ist nachgewiesen worden, daß durchsichtige isotrope Körper im elektrischen Felde anisotrop, d. h. doppelbrechend werden. Schickt man nämlich durch ein Medium linear polarisiertes Licht senkrecht zur Richtung eines angelegten homogenen elektrischen Feldes hindurch, so ist die Fortpflanzungsgeschwindigkeit für Licht, dessen elektrischer Vektor parallel bzw. senkrecht zum elektrischen Felde schwingt, verschieden, so daß beide Komponenten nach Durchlaufen einer vom Felde E beeinflußten Wegstrecke l eine Phasendifferenz

$$\Delta = 2\pi l B_e E^2 \tag{71}$$

besitzen.

Oft definiert man eine von der Wellenlänge des Lichtes unabhängige Kerr-Konstante durch

$$K_e = \frac{\lambda}{n_0} B_e, \tag{72}$$

wobei n_0 den Brechungsindex für das feldfreie Medium bedeutet.

Nach der Theorie des Kerr-Effektes von dipollosen Gasen ist die Kerr-Konstante K_e zur Anzahl der Moleküle pro Kubikzentimeter, zur Differenz der Hauptpolarisierbarkeiten proportional, und umgekehrt proportional zur absoluten Temperatur. Wie man aus (70) sieht, ist dies ganz ähnlich bei der Konstante K_a der „akustischen Doppelbrechung".

Obwohl die Theorie in ihrer jetzigen Gestalt sicherlich noch unvollständig ist, wird wohl das zugrunde gelegte Bild eine gute Annäherung an die Wirklichkeit darstellen. In Anbetracht der Tatsache, daß in (59) und (64) für das Kolloidteilchen charakteristische Konstanten eingehen, und daß sich aus der Größe Δ und I/I_0 weitgehende Rückschlüsse auf die Struktur der Teilchen ziehen

lassen, ist eine eingehende experimentelle Prüfung der Theorie von großem Interesse. Die Theorie könnte auch zur optischen Messung von Ultraschallintensitäten angewendet werden.

Zusammenfassung.

Es wird eine Theorie der „akustischen Doppelbrechung" entwickelt. Es ist nämlich neuerdings von H. Kawamura nachgewiesen worden, daß Suspensionen nicht-kugelförmiger Teilchen im Ultraschallfelde anisotrop, d. h. doppelbrechend werden. Wie beim elektrooptischen Kerr-Effekt wird die optische Anisotropie der Richtwirkung der Ultraschallwellen auf anisodimensionale Teilchen zugeschrieben. Für verdünnte Suspensionen scheibchenförmiger Teilchen werden Formeln abgeleitet, welche den Grad der Doppelbrechung aus der Ultraschallintensität und den für die Suspension charakteristischen Größen zu berechnen gestatten. Wie auf Grund der Orientierungstheorie zu erwarten, erhält man für sehr starke Ultraschallintensitäten eine Sättigungserscheinung. Die Theorie könnte auch zur optischen Messung von Ultraschallintensitäten angewendet werden.

* * *

Den Herren Professoren T. Sakai und M. Kotani bin ich für wertvolle Diskussionen zu Dank verpflichtet.

Aus dem Laboratorium für physikalische Chemie der Tschechischen Technischen Hochschule in Prag.

Die Abhängigkeit der Strömung von Benzopurpurinsolen von den Kapillardimensionen.

Von Wl. Z. Daneš. (Eingegangen am 12. Januar 1939)

Das Problem der Viskosität der Kolloide zerfällt je nach der Beschaffenheit der letzteren in zwei Teile. Der erste, welcher die sogenannten anomalen Flüssigkeiten betrifft, ist bereits in der Hauptsache theoretisch zufriedenstellend gelöst worden (1). Dagegen fehlt die befriedigende Behandlung des zweiten Teils des Problems, und zwar die Erklärung des viskosen Verhaltens der sogenannten plastischen Körper, einer umfangreichen Gruppe sehr verschiedenartiger Stoffe. Der grundsätzliche Unterschied zwischen diesen beiden Körperklassen besteht darin, daß sich die Strömung anomaler Flüssigkeiten durch eine einzige Konsistenzkurve beschreiben läßt, während bei den plastischen Stoffen dies nicht möglich ist, da die Strömung dieser Körper von den Apparatedimensionen abhängt. Eine interessante Studie über das Fließen solcher Stoffe hat Philippoff (2) (siehe dort weitere Literatur) vor kurzem veröffentlicht, in welcher die Unzulänglichkeit des heutigen Standes der Theorie auf die Nichtberücksichtigung des Fehlens einer laminaren stationären Strömung zurückgeführt wird. Diese Behauptung ist durch direkte Beobachtung der Strömungsdoppelbrechung sowie auch durch die Bestimmung von Fließkurven sehr wahrscheinlich gemacht worden.

Diese kritische Untersuchung ergab, daß eine theoretische Behandlung infolge der Kompliziertheit der Verhältnisse vorläufig unmöglich ist, so daß man bei diesen Problemen ganz auf empirische Feststellungen angewiesen ist. Der Verfasser vorliegender Arbeit stellte sich deshalb die Aufgabe, mit einem gut definierten Sol gründliche Messungen in einer größeren Anzahl von Kapillaren verschiedener Dimensionen auszuführen.

Versuchsanordnung.

Die Messungen wurden mit einem schon früher (3) beschriebenen Viskosimeter ausgeführt. Die ursprüngliche Konstruktion aus Glas hat sich für größere Überdrucke nicht bewährt, so daß man einige Vervollkommnungen unternehmen mußte, welche an dieser Stelle kurz beschrieben werden. Das Viskosimeter (Fig. 1) besteht aus drei an sich unabhängigen Teilen: 1. aus dem Vorratsgefäß N; 2. der Kapillare; 3. aus einer Vorrichtung zur Bestimmung der durch die Kapillare durchgeflossenen Flüssigkeitsmenge. Die Teile 1. und 3. sind auf einer waagerechten Schiene verschiebbar befestigt: die gegenseitige Entfernung ist durch die Länge der angewandten Kapillare gegeben. Das Vorratsgefäß ist aus leichtem Metall angefertigt und enthält ein Glasgefäß mit dem zur Messung bestimmten Sol. Die Druckluft wird durch den Deckel des Gefäßes zugeführt. Die Lösung fließt durch ein Glasrohr, welches bis zum Boden des Gefäßes reicht, zur Kapillare. Die Höhe der Flüssigkeit im Vorratsgefäß wird am Wasserstandsrohr T angezeigt. Die Bestimmung kleiner Flüssigkeitsmengen wurde volumetrisch in einer gra-

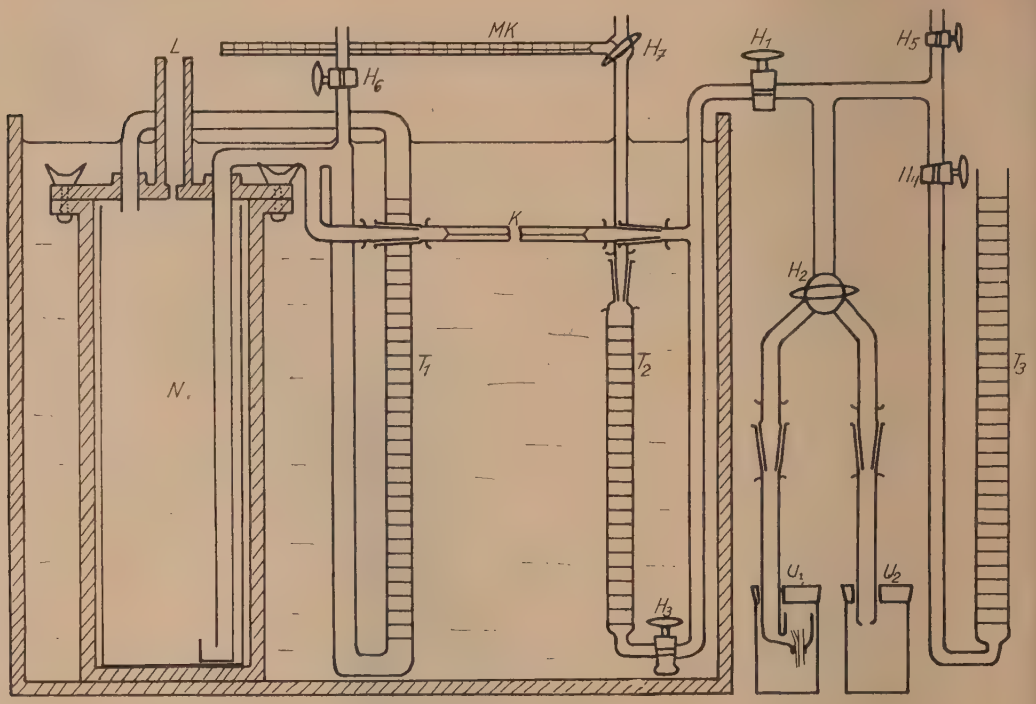


Fig. 1. Das Viskosimeter.

duierten Kapillare MK ausgeführt. Die dazu bestimmte Vorrichtung wurde schon öfters beschrieben [siehe z. B. Philippoff, loc. cit. (1); Wo. Ostwald und Roederer (8)], so daß weitere Details hier übergangen werden können. Diese Vorrichtung wurde durch den Hahn H_3 mit der Kapillare verbunden. Größere Flüssigkeitsmengen wurden gravimetrisch mittels zweier Überläufe bestimmt. Bei kleineren Überdrucken wurde der Überlauf U_1 mit konstantem Flüssigkeitsniveau benützt. Bei größeren Drucken wurde der Auslauf U_2 angewandt. Sämtliche Verbindungsröhren im Viskosimeter waren von genügender Weite (ca. 10 mm) und starkwandig. Zum Entfernen von Luftblasen aus den Glasröhren dienten die Hähne H_5 und H_6. Die mit einer Teilung versehenen Röhren T_1, T_2 und T_3 dienten zur Bestimmung des eigenen hydrostatischen Druckes der gemessenen Flüssigkeit. Alle Messungen wurden in einem Thermostat, welcher auf 18,00° C $\pm$ 0,01° gehalten wurde, ausgeführt.

Meßergebnisse.

Die absolute Bestimmung der Viskosität von Flüssigkeiten ist mit zahlreichen Schwierigkeiten verbunden. Bei normalen Flüssigkeiten muß die Durchflußgeschwindigkeit so klein gewählt werden, daß das Hagen-Poiseuille'sche Gesetz ohne Korrektionen seine Gültigkeit behält. Außerdem müssen die Dimensionen der Kapillaren genügend genau bekannt sein. Die erste Bedingung nötigt zur Benützung von engen und langen Kapillaren; bei kurzen Kapillaren ist man dann auf die Anwendung von ziemlich unsicheren Korrektionen wie die Hagenbach'sche und Couette'sche angewiesen. Bei Viskositätsmessungen von Kolloiden stößt man in noch stärkerem Maße auf diese Schwierigkeiten. Die genaue Ermittelung der genannten Korrektion ist mit ziemlichen Schwierigkeiten verbunden, denn ihre Größe hängt von den Apparatedimensionen ab [Schiller (4)]. Dabei erreichen die Fehler bei kurzen Kapillaren und großen Durchflußgeschwindigkeiten leicht 50 Proz. der beobachteten Viskosität, was leicht zu einer Vortäuschung vorzeitiger Turbulenz führt. Auch die genaue Bestimmung der Dimensionen der Kapillaren ist schwer durchführbar, da ja die Begrenzung der Länge bei eingeschmolzenen Kapillaren nicht scharf genug ist, und auch der Durchmesser in der ganzen Länge nicht gleichmäßig ist.

Um allen diesen Schwierigkeiten und Un-

sicherheiten aus dem Wege zu gehen, hat sich der Verfasser entschlossen, die Bestimmung der scheinbaren Viskosität von Solen relativ durch Beziehung auf eine normale Flüssigkeit auszuführen. Die Messungen werden zuerst in einer bestimmten Kapillare mit dem Sol, dann mit einer normalen Flüssigkeit (welche eine ähnliche Viskosität wie das Sol bei großen Schubspannungen hat) durchgeführt. Das Verhältnis des Strömungsvolumens der normalen Flüssigkeit und des Strömungsvolumens des Soles bei gleicher Schubspannung ergeben die scheinbare Viskosität des Soles, bezogen auf die Viskosität der normalen Flüssigkeit. Die Fließkurven werden dann nach der Gleichung $\eta' = f(P)$ dargestellt. Diese Darstellung hat in diesem Falle der üblichen in P- und V-Koordinaten gegenüber den Vorteil der größeren Empfindlichkeit und bietet die Sicherheit, daß das unterschiedliche Verhalten des Soles in verschiedenen Kapillaren nicht durch Fehler in der Bestimmung der Kapillardimensionen verursacht ist, denn in η' kommen diese überhaupt nicht vor und in P nur in erster Potenz (dagegen bei V kommt R^3 vor). Die Anzahl der nötigen Messungen wurde dadurch verdoppelt. Anderseits erhielt man dafür Resultate, welche von den Unsicherheiten weitgehend frei waren, die durch die ungenaue Bestimmung der Kapillardimensionen und der früher erwähnten Korrektionen bedingt sind.

Als Meßflüssigkeiten wurde ein 0,75 proz. Sol von Benzopurpurin 4 B (Kahlbaum) genommen. Die Lösung des Farbstoffes wurde vor den Messungen durch ein Jenaer Glasfilter G 3 (Porenweite 15—40 μ) filtriert, um ein Verstopfen der Meßkapillaren zu verhindern. Die Viskosität und Konzentration des Soles wurde durch die Filtration nicht beeinflußt. Erst bei der Anwendung eines Glasfilters G 4 (Porenweite 5—15 μ) wurde ein ansehnlicher Teil des Farbstoffes zurückgehalten, wodurch natürlich die Konzentration der Lösung geändert und die Viskosität herabgesetzt wurde. Aus diesem Verhalten kann man folgern, daß das Sol Teilchen von der Größe bis zu etwa 30 μ enthält. Von der Lösung wurde eine größere Menge bereitet und ihre Viskosität wurde zwischen den einzelnen Meßreihen mit dem Ostwald'schen Viskosimeter kontrolliert. Die Viskosität des Soles war im ganzen Zeitintervall der Messungen bis auf 1 Proz. konstant. Als Bezugsflüssigkeit wurde eine 30 proz. Lösung von Rohrzucker genommen.

Da die Messungen die Abhängigkeit der scheinbaren Viskosität von den Kapillardimensionen bestimmen sollten, war es notwendig, eine größere Anzahl von Kapillaren verschiedener Länge und Durchmesser zu durchmessen. Eine Übersicht der Dimensionen der benutzten Kapillaren ist in der folgenden Tabelle gegeben. Die Kapillaren gleichen Durchmessers waren aus einem Stücke geschnitten.

Übersicht der Kapillaren.

Durchmesser in cm:					
0,04	0,05	0,06	0,07	0,08	0,09
Durchmesser in cm durch Auswägen bestimmt					
0,0432	0,0492	0,0572	0,0704	0,0792	0,0936
Länge in cm:					
52,1	44,2	54,6	51,6	52,5	54,3
27,6	13,6	22,9	25,2	17,7	27,2
14,0	5,5	13,9	9,8		11,2
5,2	1,55	5,4	2,3		
1,55		2,0			

In den folgenden Tabellen sind die Resultate der einzelnen Meßreihen den Dimensionen der Kapillaren nach geordnet. In der ersten Spalte ist der Druck in Zentimeter Wassersäule angegeben; in der zweiten $k_1 = m \cdot 10^3/tp$, wo m das Volumen der Flüssigkeit in Kubikzentimeter, das in t Sekunden beim Drucke p durch die Kapillare geflossen ist. In der dritten Spalte ist k_2, dieselbe Größe für die Bezugsflüssigkeit beim gleichen Druck und in der vierten Spalte das Verhältnis k_2/k_1 eingetragen, welches uns die scheinbare Viskosität des Soles bezogen auf die normale Flüssigkeit angibt. Die Größe k_2 ist natürlich nicht konstant, ihr Absinken wird durch das Hervortreten der schon früher angegebenen Korrektionen sowie auch in den kürzeren Kapillaren durch das Auftreten der Turbulenz bedingt.

Die Darstellung von Fließkurven wurde in der früher angegebenen Art ausgeführt ($\eta' = f(P)$, aus den angeführten Größen p und k_1 ist jedoch eine Umrechnung auf die üblichen Größen Schubspannung $P = R \cdot p/2l$ und mittlere Durchflußgeschwindigkeit $V = 4Q/\pi R^3$ leicht möglich. Die Meßreihen sind in Fig. 2—7 graphisch dargestellt, wo das Verhältnis k_2/k_1 gegen den log P aufgetragen ist. Die einzelnen Kurven haben alle den charakteristischen üblichen Verlauf, welcher von verschiedenen Forschern schon öfters diskutiert wurde. Bis auf wenige Ausnahmen wurden die Messungen nicht auf das Turbulenzgebiet erstreckt, so daß die Resultate sich nur auf den stark veränderlichen Strukturast und auf das dann folgende pseudolaminare Gebiet beziehen.

Tabelle I. Kapillare $d = 0{,}04$ cm.

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 1{,}55$ cm		
0,45	0,123	1,81	14,7
0,66	0,193	1,81	9,37
0,85	0,282	1,81	6,41
1,03	0,343	1,81	5,27
1,23	0,380	1,81	4,76
1,58	0,455	1,81	3,98
2,01	0,532	1,81	3,04
2,44	0,593	1,81	3,07
3,25	0,681	1,81	2,63
4,12	0,754	1,81	2,40
5,83	0,866	1,81	2,09
7,78	0,947	1,79	1,89
9,98	1,028	1,79	1,74
12,62	1,09	1,78	1,63
17,38	1,21	1,78	1,47
19,83	1,25	1,77	1,41
25,87	1,34	1,76	1,31
31,70	1,40	1,76	1,26
39,40	1,46	1,74	1,19
49,40	1,54	1,73	1,13
62,7	1,56	1,72	1,10
80,4	1,59	1,69	1,06
99,5	1,59	1,66	1,04
129,3	1,58	1,63	1,03
162,0	1,54	1,59	1,04
206,1	1,50	1,54	1,03
253,2	1,45	1,49	1,03
336,8	1,37	1,42	1,04
405,3	1,32	1,37	1,03
492,0	1,28	1,31	1,04
637,0	1,18	1,22	1,04
725	1,14	1,18	1,04
857	1,10	1,13	1,04
1009	1,04	1,07	1,03
1178	0,99	1,02	1,03
1629	0,89	0,91	1,02
	$l = 5{,}20$ cm		
2,25	0,122	0,507	4,16
2,65	0,189	0,507	2,68
3,16	0,225	0,507	2,25
3,96	0,253	0,507	2,00
4,72	0,272	0,507	1,86
5,92	0,305	0,507	1,66
6,63	0,323	0,507	1,57
7,45	0,337	0,507	1,50
9,82	0,373	0,507	1,36
11,85	0,395	0,507	1,28
13,27	0,410	0,507	1,24
16,49	0,431	0,507	1,18
20,67	0,457	0,507	1,11
25,3	0,470	0,506	1,08
32,3	0,503	0,506	1,01
38,7	0,518	0,506	0,977
52,0	0,555	0,506	0,911
62,6	0,578	0,505	0,873
80,5	0,601	0,505	0,840
100,9	0,624	0,505	0,807
126,0	0,647	0,505	0,779
159,5	0,672	0,504	0,749
201,6	0,684	0,504	0,726
251,8	0,701	0,503	0,708
328,8	0,713	0,501	0,703

Tabelle I (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
371,0	0,718	0,499	0,695
495,5	0,710	0,494	0,695
633,6	0,695	0,486	0,699
794,0	0,668	0,478	0,716
1012	0,649	0,470	0,724
1248	0,618	0,458	0,741
1612	0,584	0,441	0,755

p	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 14{,}0$ cm		
3,3	0,057	0,184	3,21
4,0	0,073	0,184	2,53
5,0	0,084	0,184	2,18
6,3	0,096	0,184	1,90
8,3	0,111	0,184	1,66
10,1	0,122	0,184	1,50
12,7	0,130	0,184	1,41
15,1	0,141	0,184	1,31
23,0	0,161	0,184	1,14
33,6	0,179	0,184	1,03
40,9	0,188	0,184	0,976
52,2	0,199	0,184	0,925
62,2	0,204	0,184	0,899
82,5	0,216	0,184	0,849
102,4	0,224	0,184	0,818
127,5	0,232	0,184	0,789
161,5	0,239	0,184	0,766
201,8	0,254	0,184	0,724
258,3	0,266	0,184	0,690
333,2	0,275	0,184	0,667
484,1	0,288	0,183	0,636
621,5	0,296	0,183	0,619
723,9	0,297	0,183	0,617
867,6	0,301	0,183	0,603
1020	0,302	0,182	0,602
1195	0,302	0,181	0,599
1349	0,302	0,180	0,588
1664	0,295	0,178	0,606
1929	0,293	0,177	0,602
2303	0,288	0,174	0,602
2583	0,285	0,172	0,603
2687	0,282	0,172	0,608

p	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 27{,}6$ cm		
2,04	0,003	0,0963	32,5
2,55	0,009	0,0963	11,2
3,24	0,014	0,0963	6,93
4,04	0,022	0,0963	4,36
5,04	0,028	0,0963	3,42
6,33	0,038	0,0963	2,51
7,93	0,043	0,0963	2,24
10,0	0,050	0,0963	1,95
12,6	0,056	0,0963	1,73
17,0	0,063	0,0963	1,53
21,1	0,068	0,0963	1,41
26,1	0,075	0,0963	1,29
36,1	0,088	0,0963	1,17
43,6	0,087	0,0963	1,11
51,5	0,091	0,0963	1,06
61,7	0,095	0,0963	1,01
85,7	0,103	0,0963	0,938

Tabelle I (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	l = 27,6 cm		
106,3	0,108	0,0963	0,890
123,2	0,110	0,0963	0,875
151,2	0,115	0,0963	0,835
201,1	0,123	0,0963	0,785
259,5	0,130	0,0962	0,743
326,7	0,136	0,0962	0,708
395,0	0,141	0,0962	0,684
489,1	0,146	0,0962	0,658
620,0	0,151	0,0962	0,637
745,0	0,156	0,0961	0,618
876,2	0,159	0,0961	0,602
1026	0,162	0,0959	0,593
1197	0,165	0,0959	0,581
1382	0,168	0,0959	0,572
1629	0,170	0,0958	0,562
1940	0,173	0,0958	0,555
2298	0,173	0,0957	0,555
2680	0,174	0,0956	0,549
2992	0,174	0,0955	0,548
3197	0,175	0,0954	0,545
3622	0,174	0,0946	0,545
3999	0,172	0,0937	0,546
p	k_1	k_2	k_2/k_1
	l = 52,1 cm		
4,85	0,0047	0,0518	11,10
6,06	0,0084	0,0518	6,14
7,88	0,0117	0,0518	4,42
10,08	0,0149	0,0518	3,48
13,40	0,0212	0,0518	2,44
16,42	0,0231	0,0518	2,24
21,44	0,0258	0,0518	2,01
25,24	0,0283	0,0518	1,83
32,24	0,0320	0,0518	1,62
40,0	0,0360	0,0518	1,44
50,2	0,0386	0,0518	1,34
65,8	0,0427	0,0518	1,21
83,1	0,0455	0,0518	1,14
103,0	0,0494	0,0518	1,05
124,9	0,0517	0,0518	1,00
162,1	0,0542	0,0517	0,954
198,5	0,0572	0,0517	0,904
258,2	0,0604	0,0517	0,856
319,5	0,0640	0,0516	0,806
386,6	0,0667	0,0516	0,773
467,8	0,0693	0,0515	0,743
609,9	0,0730	0,0515	0,706
726,4	0,0752	0,0515	0,685
867,0	0,0777	0,0514	0,662
1015,0	0,0801	0,0514	0,642
1430,5	0,0841	0,0514	0,614
1625,8	0,0857	0,0513	0,599
1927	0,0883	0,0513	0,581
2274	0,0901	0,0513	0,569
2372	0,0902	0,0512	0,568
2655	0,0917	0,0512	0,559
3241	0,0919	0,0512	0,557
3237	0,0921	0,0511	0,555
3782	0,0926	0,0511	0,552
4085	0,0928	0,0510	0,549
5070	0,0932	0,0508	0,545
6620	0,0937	0,0501	0,535

Tabelle II. Kapillare d = 0,05 cm.

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	l = 1,55 cm		
2,83	0,995	3,05	3,07
5,31	1,24	3,05	2,67
7,55	1,53	3,05	2,00
11,81	1,67	3,05	1,83
16,43	1,90	3,05	1,61
21,30	2,05	3,04	1,48
29,10	2,14	3,01	1,41
36,20	2,28	2,98	1,31
44,71	2,32	2,95	1,27
54,66	2,35	2,90	1,23
78,20	2,39	2,81	1,18
97,20	2,36	2,71	1,15
119,4	2,30	2,63	1,14
155,8	2,23	2,52	1,13
199,9	2,13	2,40	1,13
246,9	2,06	2,28	1,11
331,8	1,92	2,13	1,11
398,6	1,82	2,02	1,11
496,4	1,55	1,90	1,23
637,5	1,11	1,73	1,53
	l = 13,6 cm		
13,55	0,223	0,337	1,51
17,53	0,242	0,337	1,39
25,08	0,275	0,337	1,23
32,12	0,299	0,337	1,12
40,62	0,320	0,337	1,05
48,40	0,334	0,337	1,01
62,66	0,362	0,337	0,930
82,26	0,384	0,336	0,874
99,50	0,408	0,336	0,823
125,8	0,429	0,336	0,783
166,9	0,451	0,335	0,743
205,8	0,464	0,335	0,722
259,9	0,485	0,335	0,699
339,6	0,496	0,334	0,673
403,1	0,507	0,334	0,658
504,6	0,517	0,332	0,642
647,4	0,529	0,329	0,622
811,5	0,548	0,328	0,598
988,0	0,536	0,326	0,608
1285	0,532	0,324	0,609
1587	0,520	0,322	0,619
1971	0,504	0,319	0,633
	l = 5,50 cm		
4,57	0,304	0,848	2,79
7,75	0,425	0,848	2,00
9,44	0,517	0,848	1,64
13,62	0,607	0,848	1,40
23,27	0,718	0,848	1,18
28,21	0,780	0,848	1,09
33,54	0,811	0,847	1,04
43,36	0,869	0,847	0,974
54,28	0,881	0,846	0,960
63,90	0,919	0,846	0,920
82,60	0,959	0,846	0,882
101,3	0,979	0,845	0,862
129,9	1,018	0,845	0,830
159,9	1,03	0,842	0,820
207,7	1,05	0,837	0,801
276,2	1,06	0,834	0,788

Tabelle II (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 5{,}50$ cm		
339,1	1,06	0,825	0,779
404,9	1,05	0,819	0,780
517,6	1,02	0,806	0,788
647,7	0,992	0,789	0,795
913,7	0,940	0,763	0,812
1227	0,891	0,735	0,824
1603	0,837	0,704	0,841
2062	0,791	0,673	0,850
2484	0,768	0,638	0,830
3163	0,712	0,608	0,854
3834	0,673	0,582	0,864
	$l = 44{,}2$ cm		
5,70	0,0346	0,106	3,06
7,14	0,0442	0,106	2,40
9,99	0,0526	0,106	2,09
15,60	0,0570	0,106	1,86
18,37	0,0600	0,106	1,77
23,45	0,0646	0,106	1,64
28,22	0,0674	0,106	1,57
32,96	0,0711	0,106	1,49
45,64	0,0780	0,106	1,36
53,65	0,0832	0,106	1,29
62,78	0,0861	0,106	1,23
81,03	0,0922	0,106	1,15
100,9	0,0984	0,106	1,08
127,3	0,1033	0,106	1,03
160,3	0,109	0,106	0,975
203,5	0,117	0,106	0,905
257,3	0,124	0,106	0,855
326,5	0,131	0,106	0,809
398,4	0,135	0,106	0,782
502,5	0,144	0,016	0,736
639,2	0,149	0,106	0,711
958,0	0,164	0,106	0,645
1228	0,171	0,106	0,619
1585	0,177	0,106	0,599
1996	0,183	0,106	0.577
2452	0,187	0,106	0,566
3246	0,188	0,106	0,561
4050	0,194	0,105	0,543

Tabelle III. Kapillare $d = 0{,}06$ cm.

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 2{,}0$ cm		
2,48	1,52	4,44	2,92
3,59	1,82	4,43	2,43
4,85	2,08	4,42	2,13
6,09	2,27	4,40	1,94
7,78	2,41	4,38	1,82
8,98	2,52	4,36	1,73
10,41	2,60	4,34	1,67
12,41	2,78	4,31	1,55
15,88	2,93	4,25	1,45
16,97	2,97	4,24	1,43
19,04	3,03	4,21	1,39
24,80	3,20	4,16	1,30
33,20	3,36	4,08	1,21
43,90	3,48	4,00	1,15

Tabelle III (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
52,30	3,46	3,93	1,14
63,3	3,47	3,87	1,12
74,0	3,47	3,81	1,10
83,0	3,47	3,77	1,09
92,0	3,45	3,72	1,08
102,2	3,44	3,66	1,06
118,7	3,42	3,58	1,05
138,4	3,36	3,48	1,04
158,2	3,30	3,40	1,03
213,4	3,14	3,22	1,03
266,6	2,97	3,04	1,02
341,7	2,83	2,88	1,02
406,8	2,67	2,60	1,01
489,8	2,54	2,63	1,04
566,1	2,43	2,55	1,05
683,4	2,30	2,39	1,04
752,9	2,24	2,33	1,04
875,6	2,13	2,22	1,04
1078	2,02	2,07	1,03
1317	1,88	1,93	1,03
1619	1,76	1,78	1,01
1919	1,68	1,68	1,00
	$l = 5{,}4$ cm		
4,86	0,704	1,56	2,22
6,21	0,772	1,56	2,02
7,62	0,876	1,56	1,78
9,21	0,973	1,56	1,60
11,83	1,08	1,56	1,44
14,89	1,20	1,56	1,30
16,70	1,23	1,56	1,27
18,33	1,26	1,56	1,23
22,44	1,35	1,56	1,15
27,82	1,44	1,56	1,08
34,87	1,54	1,56	1,01
41,42	1,59	1,56	0,980
50,62	1,67	1,56	0,930
61,67	1,73	1,55	0,897
80,62	1,80	1,55	0,862
95,86	1,84	1,54	0,839
128,8	1,87	1,54	0,820
158,2	1,90	1,53	0,804
204,0	1,89	1,51	0,795
255,6	1,89	1,48	0,783
337,9	1,84	1,46	0,794
407,8	1,81	1,43	0,793
516,7	1,73	1,40	0,807
583,6	1,70	1,38	0,812
657,7	1,66	1,35	0,815
893,1	1,53	1,29	0,843
1289	1,38	1,21	0,877
2001	1,19	1,09	0,916
	$l = 13{,}9$ cm		
9,97	0,341	0,593	1,74
11,38	0,357	0,593	1,66
18,06	0,447	0,593	1,33
24,06	0,493	0,593	1,20
31,59	0,539	0,593	1,10
39,30	0,576	0,593	1,03
47,17	0,612	0,593	0,969
59,59	0,646	0,593	0,917
78,42	0,687	0,593	0,863

Soeben erschien: März 1939

Molekülspektren und Molekülstruktur

1. Zweiatomige Moleküle

Von

Dr. Gerhard Herzberg

Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan (Kanada)

XVI, 404 Seiten mit 169 Abbildungen

Preis RM 28.—, in Leinen geb. RM 30.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 50)

Aus dem Vorwort des Verfassers

Nachdem die Darstellungsweise meines in dieser Sammlung erschienenen Buches „Atomspektren und Atomstruktur" Anklang gefunden zu haben scheint, habe ich mich entschlossen, auch eine ähnliche Darstellung der Molekülspektren und ihrer Bedeutung für die Erforschung der Molekülstruktur zu geben. Es hat sich dabei als notwendig erwiesen, den Stoff auf zwei Bände zu verteilen, von denen der erste, hier vorliegende, die zweiatomigen Moleküle behandelt. Der zweite Band, der die mehratomigen Moleküle behandeln wird, soll so bald als irgend möglich folgen.

Es war mein Ziel, eine Darstellung zu geben, die einerseits für den Anfänger auf diesem Gebiet leicht lesbar ist und ihm eine anschauliche Vorstellung der wichtigsten Ergebnisse der Molekülstrukturforschung gibt, andererseits aber auch noch denjenigen, die auf diesem Gebiete selbst Forschungsarbeiten anstellen oder anstellen wollen, eine wertvolle Hilfe gibt.

Eine befriedigende Darstellung der Molekülspektren und der Molekülstruktur ist heute nicht möglich, ohne neben den empirischen Gesetzmäßigkeiten auch die theoretischen Grundlagen eingehend zu behandeln. Ich habe daher, soweit es ohne schwierigere mathematische Ableitungen möglich ist, versucht, einen tieferen Einblick auch in die Theorie der Molekülspektren zu geben. In Fällen, in denen ein Beweis der angegebenen Ergebnisse der Theorie zu schwierig für den Anfänger ist, habe ich versucht, den Inhalt derselben wenigstens anschaulich verständlich zu machen. Zur Erläuterung der Theorie dienen auch eine große Zahl von Diagrammen, graphischen Darstel-

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG

Zu beziehen durch jede Buchhandlung!

lungen von Eigenfunktionen und Potentialkurven sowie Niveaschemata. Andererseits habe ich auch zur Erläuterung der empirisch Befunde eine größere Zahl von zum Teil eigens für diesen Zweck a gefertigten Spektrogrammen beigefügt, die sorgfältig so ausgewäl wurden, daß der Leser in allen wichtigen Punkten eine Vorstellung v dem empirischen Material erhält, das der Forschung auf diesem Geb zugrunde liegt.

Bei der Einteilung des Stoffes habe ich pädagogischen Gesichtpunkten vor systematischen den Vorrang gegeben. Aus diesem Gru habe ich nicht etwa mit einer Darstellung der Elektronenterme der Molek begonnen, wie es logisch sicherlich das Gegebene wäre, sondern habe an d Anfang eine Darstellung der empirischen Gesetzmäßigkeiten der Molek spektren gestellt, auf Grund deren im dritten Kapitel zunächst alles, w wir über die Rotation und Schwingung der Moleküle wissen, abgeleit wird. Erst im vierten und fünften Kapitel folgt eine Darstellung d Elektronenübergänge und Elektronenzustände, wobei w derum die einfacheren Fälle zuerst behandelt sind und erst später d Komplikationen, die durch die Drehimpulse der Elektronen und der Kopplung mit der Rotation eintreten. Ich habe in diesen Kapiteln au den Gang der Analyse bei einfachen Banden genauer beschrieben, u zwar so weit, daß der Anfänger in den Stand gesetzt sein sollte, die An lyse eines einfachen Molekülspektrums selbst durchzuführen. Im sechst Kapitel wird die Deutung der Elektronenzustände durch Elektronekonfigurationen und die Zuordnung zu den vereinigten und g trennten Atomen behandelt. Daran anschließend werden die verschieden Arten chemischer Bindung diskutiert. Das siebente Kapitel gibt da eine eingehende Darstellung der Dissoziation, Prädissoziatio und Rekombination zweiatomiger Moleküle. Schließlich werden i letzten Kapitel außer einigen Beispielen und einer Zusammenstellung d Ergebnisse eine Anzahl von Anwendungen in anderen Gebieten der Physi in der Chemie und in der Astrophysik gegeben.

Aus dem Inhalt

Einleitung. Allgemeine Bemerkungen — Atomare Konstanten — Maßeinheit und Umrechnungsfaktoren.

Kapitel I. Übersicht über die Grundlagen der Atomtheorie: a) *Bohr*'sc Theorie — Stationäre Energiezustände — Ausstrahlung — Terme — Kon nuierliche Spektren. — b) Wellenmechanik (Quantenmechanik) Grundgleichungen — Physikalische Bedeutung der Ψ-Funktion — Heise bergs Unbestimmtheitsrelationen — Impuls und Drehimpuls — Übergang wahrscheinlichkeiten — Richtungsquantelung — Elektronenspin. — c) Ator mit mehreren Elektronen, Vektormodell — Quantenzahlen der ei zelnen Elektronen — Das *Pauli*-Prinzip — Quantentheoretische Additi von Drehimpulsvektoren — Quantenzahlen und Drehimpulse des ganz Atoms, Termsymbole — Einfluß eines magnetischen oder elektrischen Feld — Auswahlregeln — Kernspin.

Kapitel II. Beobachtete Molekülspektren und ihre Darstellung durch empirisc Formeln: a) Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet

Grobstruktur — Feinstruktur — Intensitätsverteilung. — b) Spektren im ultraroten Gebiet — Spektren im nahen Ultrarot — Spektren im weiten Ultrarot. — c) Raman-Spektren — Wesen des Raman-Effektes — Große Raman-Verschiebungen — Kleine Raman-Verschiebungen.

Kapitel III. Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle, Deutung der Ultrarot- und Raman-Spektren: a) Deutung der Hauptzüge der Ultrarot- und Raman-Spektren durch die Modelle des starren Rotators und harmonischen Oszillators. — b) Deutung feinerer Einzelheiten der Ultrarot- und Raman-Spektren.

Kapitel IV. Allgemeines über Elektronenzustände und Elektronenübergänge: a) Elektronenenergie und Gesamtenergie — Elektronenenergie und Potentialkurven, stabile und instabile Molekülzustände — Zerlegung der Gesamtenergie — Gesamteigenfunktion. — b) Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge — Allgemeine Formeln — Beispiele, graphische Darstellung — Absorption — Anregung einzelner Bandenzüge in Emission — Diagonalgruppen (Sequenzen) — Schwingungsanalyse — Isotopieeffekt. — c) Rotationsstruktur der Elektronenbanden — Allgemeines — Die Zweige einer Bande — Kantenbildung, Abschattierung — Kombinationsbeziehungen, Ermittlung der Rotationskonstanten — Bestimmung der Nullinien — Ermittlung der Numerierung in den Zweigen bei nicht vollständig aufgelösten Banden — Das Heraussuchen der Zweige — Isotopieeffekt. — d) Intensitäten in Elektronenbanden.

Kapitel V. Feinere Einzelheiten über Elektronenzustände und Elektronenübergänge: a) Klassifikation der Elektronenzustände, Multiplettstruktur — Bahndrehimpuls — Spin — Gesamtdrehimpuls der Elektronen, Multipletts — Symmetrieeigenschaften der Elektroneneigenfunktionen. — b) Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung. — c) Arten von Elektronenübergängen. — d) Störungen — Beobachtete Erscheinungen — Allgemeine Störungstheorie — Auswahlregeln für Störungen — Rotationsstörungen — Schwingungsstörungen (Überschneidung von Potentialkurven). — e) Zeeman-Effekt — Allgemeines über die Termaufspaltung im Magnetfeld — Zeeman-Effekt in *Hund*'s Fall *a* — Zeeman-Effekt in *Hund*'s Fall *b* — Andere Fälle — Magnetorotationsspektren.

Kapitel VI. Aufbauprinzipe, Elektronenkonfigurationen und Valenz: a) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus den Termen der getrennten Atome — Ungleiche Atome — Gleiche Atome. — b) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus den Termen des vereinigten Atoms — Ungleiche Atome — Gleiche Atome. — c) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus der Elektronenkonfiguration. — d) Stabilität und Zuordnung der Molekülterme, Valenz.

Kapitel VII. Kontinuierliche und diffuse Molekülspektren; Dissoziation und Prädissoziation: a) Kontinuierliche Spektren und Bandenkonvergenzen, Dissoziation von Molekülen. — b) Diffuse Molekülspektren, Prädissoziation und Verwandtes. — c) Bestimmung von Dissoziationswärmen.

Kapitel VIII. Beispiele, Ergebnisse, Anwendungen: a) Termschemata, Molekülkonstanten. — b) Anwendungen in anderen Gebieten der Physik — Kernphysik — Paramagnetismus — Stoßprozesse — Bestimmung hoher Temperaturen — Berechnung thermodynamisch wichtiger Größen. c) Anwendungen in der Chemie — Freie Radikale — Elementarprozesse chemischer Reaktionen in Gasen — Photochemische Primärprozesse — Chemische Gleichgewichte — Atomare Bildungswärmen und Verwandtes. — d) Anwendungen in der Astrophysik — Erdatmosphäre — Planetenatmosphären — Kometen — Fixsterne.

Literaturverzeichnis. — Autorenregister. — Sachregister.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN U. LEIPZIG

Vom gleichen Verfasser erschien:

Atomspektren und Atomstruktur

Eine Einführung für Chemiker, Physiker und Physikochemiker

XV, 188 Seiten, mit 79 Abb. und 21 Tab. (1936) Preis RM 13.—, geb. RM 14.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Bd. 37)

Hauptkapitel des Inhalts:

Einleitung — Beobachtung der Spektren — Lichtquellen — Emission und Absorption — Beispiele — Spektralanalyse — Maßeinheiten — 1. Kapitel: Die einfachsten Linienspektren, Grundlagen der Atomtheorie — 2. Kapitel: Multiplettstruktur der Linienspektren und Elektronenspin — 3. Kapitel: Aufbauprinzip und periodisches System der Elemente — 4. Kapitel: Feinere Einzelheiten der Atomspektren — 5. Kapitel: Hyperfeinstruktur der Linienspektren — 6. Kapitel: Beispiele, Ergebnisse, Anwendungen — Literaturverzeichnis — Sachverzeichnis

Aus einigen Urteilen:

Professor K. Clusius, München, schreibt in der ***Z. f. angew. Chemie:***

„... Von den verschiedenen Darstellungen der Atomstruktur ist die vorliegende unstreitig eine der gelungensten. Die Bearbeitung zeichnet sich durch Einfachheit und Klarheit aus. ... Das Buch hält sich frei von dem Fluche der Vollständigkeit und vermittelt doch ein eindrucksvolles Bild von dem gegenwärtigen Stand und den Grenzen unserer Kenntnisse über Atombau. Es wird seinen Zweck, eine gut verständliche Einführung für den fortgeschrittenen Studenten und Doktoranden abzugeben, sicherlich erfüllen. ...“

Professor F. Hund schreibt in ***„Die Naturwissenschaften“:***

„... Darum wird die vorliegende gut gelungene Darstellung von allen begrüßt werden, die als Physiker, Physikochemiker, Chemiker, Astrophysiker mit den Spektren der Atome vertraut sein müssen; ...“

Professor H. Kienle, Göttingen, schreibt in ***„Die Umschau“:***

„... Man kann nur hoffen und wünschen, daß der vom Verfasser in Aussicht gestellte zweite Teil, über Molekülspektren, bald nachfolgt. Dann wird man nicht mehr in Verlegenheit sein, wenn man von Studierenden nach einer guten Einführung in die Theorie der Spektren gefragt wird.

Professor H. Schüler, Berlin, schreibt in der ***„Physikalischen Zeitschrift“***

„... Die knappe und prägnante Darstellungsweise, die das wesentliche immer klar herausholt, nimmt gefangen. Man findet dort gute Definitionen von Begriffen und Vorstellungen in Bild und Wort, die man in der Originalarbeiten oft vergeblich sucht. ...“

Die Grundlagen der Quantenmechanik

Von **Dr. H. Dänzer**
Physikalisches Institut der Universität Frankfurt a. M.

XII, 163 Seiten mit 11 Abbildungen. (1935). Preis RM 12.—, geb. RM 13.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 35)

Hauptkapitel des Inhalts:

I. Korpuskulare und undulatorische Auffassung des Lichtes und der Materie — II. Beispiele zur Berechnung von Eigenwerten und Eigenfunktionen — III. Die Theorie der Wellenpakete — IV. Die Ausgestaltung der Theorie der Erwartungswerte durch Einführung der Operatoren — V. Emission und Absorption von Licht — VI. Die Grundlagen der Matrizenmechanik — VII. Das Elektron im elektromagnetischen Strahlungsfeld — VIII. Störungstheorie — IX. Wellenmechanik der Mehrelektronensysteme - X. Relativistische Wellenmechanik — XI. Anhang — Literatur — Register

Es sind hier viele Vorzüge vereint, die sein Studium für jeden Leser zur Freude machen. Die beim Leser vorausgesetzten physikalisch-theoretischen Kenntnisse sind deutlich hervorgehoben; das erleichtert ein Studium des Buches sehr und gibt besonders dem Studenten ein anschauliches Beispiel für die Gedankengänge, die man heute beherrschen muß, um mit Verständnis die Fragestellungen der modernen theoretischen Physik zu verfolgen. *Kolloid-Zeitschrift.*

Experimentelle Grundlagen der Wellenmechanik

Von **Dr. S. Flügge**
Institut für theoretische Physik der Universität Leipzig

und **Dr. A. Krebs**
Institut für physikalische Grundlagen der Medizin an der Universität Frankfurt a. M.

VIII, 236 Seiten mit 92 Abbildungen. (1936.) Preis RM 16.—, geb. RM 17.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 38)

Hauptkapitel des Inhalts:

1. Kapitel: Freie Teilchen — 2. Kapitel: Der Dualismus Welle—Korpuskel — 3. Kapitel: Rekapitulation der Elemente der Wellenmechanik — 4. Kapitel: Atome — 5. Kapitel: Moleküle — 6. Kapitel: Stoßprobleme — 7. Kapitel: Zusammenhängende Materie — 8. Kapitel: Physik und Chemie des Atomkerns — Isotopentafel — Tafel wichtiger Konstanten — Namenverzeichnis — Sachverzeichnis

Der Leser gewinnt ein umfassendes Bild von den Leistungen und auch von den Grenzen der neuen Theorie. Zahlreiche Literaturhinweise, meist am Ende in sich geschlossener Kapitel zusammengefaßt, ermöglichen es, auf die Quellen zurückzugreifen. Das Buch wird allen denjenigen eine willkommene Hilfe sein, die selbst nicht in der Lage sind, die oft stürmischen und krausen Pfade der modernen Wissenschaftsentwicklung in den Originalarbeiten zu verfolgen, die aber den Wunsch haben, auf dem Laufenden zu bleiben, ohne allzuviel Zeit und Mühe aufwenden zu müssen. *Zbl. f. d. ges. Radiologie.*

Höhenstrahlung (Ultrastrahlung)

Von **Dr. phil. nat. Erwin Miehlnickel,** Potsdam-Berlin

XVI, 316 Seiten mit 69 Abbildungen. (1938.) Preis RM 23.50, geb. RM 25.–

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 44)

Hauptkapitel des Inhalts:

I. Geschichte der Höhenstrahlenforschung — II. Der Kosmos — III. Erde — IV. Terrestrische Störstrahlen — V. Wirkungen der Höhenstrahlung — VI. Meßtechnik — VII. Auswertung der Beobachtungen — VIII. Intensität der Höhenstrahlung — IX. Richtung der Höhenstrahlung — X. Härte der Höhenstrahlung — XI. Natur der Höhenstrahlung — XII. Höhenstrahlung im elektrischen Feld — XIII. Höhenstrahlung im magnetischen Feld — XIV. Höhenstrahlung in Materie — XV. Sekundärstrahlen — XVI. Die Primärstrahlung und ihre Umformung — XVII. Herkunft der Höhenstrahlung

„. . . wird hier die Geschichte, das Wesen und der gegenwärtige Stand der Erforschung der Höhenstrahlung dargestellt . . .
. . . es werden auch sehr objektiv abweichende Auffassungen berücksichtigt. Dadurch ist das Werk zu einem Standardwerk über dieses vielseitig interessante Gebiet der Physik und Geophysik geworden, das sowohl zum Selbstunterricht wie als Grundlage weiterer Forschungen von Laien und Fachleuten nicht entbehrt werden kann."
Die Umschau.

Piezoelektrizität des Quarzes

Von **Dr. A. Scheibe,** Oberregierungsrat als Mitgl. b. d. Phys.-Techn. Reichsanst.

XII, 233 Seiten mit 175 Abbildungen. (1938.) Preis RM 20.—, geb. RM 21.—

(Wissenschaftliche Forschungsberichte Band 45)

Hauptkapitel des Inhalts:

A. Statistische Piezoelektrizität des Quarzes. I. Die piezoelektrischen Effekte — II. Nachweis der Piezoelektrizität — III. Piezoelektrische Kristalle — IV. Beziehungen zwischen elastischen und piezoelektrischen Größen der piezoelektrischen Kristalle — **B. Der Quarzkristall als Resonator.** V. Das Resonanzphänomen — VI. Quarzstäbe als piezoelektrische Resonatoren — VII. Ringschwingungen — VIII. Dehnungsschwingungen bei Quarzplatten usw. — **C. Quarzgesteuerte Röhrensender.** XIII. Frequenzstabilisierung mittels Steuerquarz — XIV. Der Steuerquarz in Selbsterregungsschaltungen — **D. Verschiedenes.** XV. Piezoelektrische Quarzkörper als Ultraschallsender und -Empfänger — XVI. Einige besondere Verwendungszwecke schwingenden Quarzes — XVII. Röntgen-Laue-Diagramme bei schwingenden Quarzplatten und Quarzstäben — Schrifttum — Autorenverzeichnis — Sachverzeichnis

„. . . Das Buch ist eine ausgezeichnete Monographie über die piezoelektrischen Erscheinungen und ihre praktischen Anwendungen, die immer größere Bedeutung bekommen . . .
. . . Die Darstellung ist sehr eingehend. Man erfährt wirklich ungefähr alles, was auf diesem Gebiet bekannt ist. Aber sie ist überall klar und übersichtlich: man findet sehr rasch das, was man sucht. Ich bin überzeugt, daß künftig jeder, der sich mit Piezoelektrizität aus rein wissenschaftlichen oder praktischen Gründen zu beschäftigen hat, in erster Linie nach diesem Buch greifen wird."
Hochfrequenztechnik u. Elektroakustik.

Tabelle III (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 13{,}9$ cm		
96,52	0,719	0,593	0,825
125,0	0,757	0,593	0,783
171,5	0,792	0,593	0,749
210,0	0,821	0,592	0,721
247,5	0,842	0,592	0,703
334,2	0,861	0,590	0,685
404,1	0,881	0,588	0,667
505,8	0,888	0,586	0,659
640,0	0,893	0,582	0,651
819,7	0,888	0,576	0,649
1015	0,871	0,569	0,653
1282	0,847	0,562	0,663
1624	0,824	0,554	0,682
2055	0,779	0,543	0,697
2462	0,742	0,534	0,719
3163	0,676	0,517	0,765
4011	0,605	0,498	0,822

p	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 22{,}9$ cm		
20,22	0,263	0,374	1,42
24,50	0,286	0,374	1,31
33,31	0,317	0,374	1,18
40,00	0,335	0,374	1,12
48,9	0,360	0,374	1,04
63,0	0,387	0,374	0,966
80,6	0,414	0,374	0,903
99,7	0,434	0,374	0,862
126,3	0,459	0,374	0,814
157,4	0,483	0,374	0,774
201,5	0,507	0,374	0,737
244,2	0,529	0,374	0,707
320,0	0,554	0,374	0,675
387,0	0,575	0,374	0,651
497,5	0,592	0,374	0,631
647,6	0,602	0,374	0,615
865,1	0,620	0,373	0,602
1219	0,619	0,371	0,599
1612	0,608	0,368	0,605
2063	0,602	0,366	0,608
2434	0,591	0,363	0,614
3122	0,574	0,359	0,625
4066	0,552	0,354	0,641
4988	0,527	0,350	0,664

p	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 54{,}6$ cm		
8,32	0,069	0,152	2,20
12,14	0,077	0,152	1,99
13,43	0,079	0,152	1,93
15,57	0,083	0,152	1,83
18,88	0,089	0,152	1,71
23,12	0,095	0,152	1,60
31,30	0,102	0,152	1,49
36,20	0,106	0,152	1,43
45,84	0,113	0,152	1,35
56,98	0,119	0,152	1,28
64,62	0,125	0,152	1,22

Tabelle III (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
81,37	0,133	0,152	1,15
100,4	0,142	0,152	1,07
127,9	0,151	0,152	1,01
199,3	0,171	0,152	0,886
258,9	0,183	0,152	8,829
325,3	0,193	0,152	0,788
399,6	0,202	0,152	0,751
490,9	0,213	0,152	0,715
649,1	0,223	0,152	0,682
809,0	0,234	0,152	0,650
998,0	0,242	0,152	0,628
1257	0,249	0,152	0,609
1578	0,257	0,152	0,591
1953	0,262	0,151	0,576
2428	0,266	0,150	0,564
3102	0,271	0,149	0,559
3897	0,271	0,148	0,543
5022	0,267	0,146	0,547
5654	0,262	0,146	0,557

Tabelle IV. Kapillare $d = 0{,}07$ cm.

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 2{,}30$ cm		
5,18	4,10	11,2	2,73
6,54	4,49	10,9	2,43
7,99	4,73	10,6	2,24
8,39	4,80	10,6	2,21
9,64	4,96	10,0	2,02
12,19	5,31	9,88	1,86
15,14	5,61	9,72	1,73
17,40	5,17	9,58	1,68
23,75	6,04	9,18	1,52
29,80	6,16	8,86	1,44
36,10	6,26	8,60	1,38
42,10	6,32	8,34	1,32
48,20	6,38	8,12	1,27
61,3	6,32	7,73	1,22
71,2	6,28	7,52	1,20
82,10	6,23	7,29	1,17
90,2	6,08	7,14	1,17
100,8	6,03	6,98	1,16
111,4	5,90	6,81	1,15
124,2	5,85	6,64	1,14
134,2	5,78	6,53	1,13
149,8	5,69	6,38	1,12
169,2	5,63	6,17	1,10
188,7	5,49	6,00	1,09
198,7	5,43	5,92	1,09
262,7	5,11	5,52	1,08
389,5	4,63	4,90	1,06
473,3	4,36	4,60	1,06
558,8	4,12	4,34	1,06
655,0	3,96	4,09	1,03
	$l = 9{,}80$ cm		
4,32	1,12	2,00	1,78
6,19	1,35	2,00	1,48
11,10	1,51	2,00	1,32
19,22	1,77	2,00	1,13
25,85	1,90	2,00	1,05
34,71	2,05	2,00	0,976

Tabelle IV (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	l = 9,80 cm		
43,74	2,16	2,00	0,926
52,50	2,23	2,00	0,888
64,35	2,32	2,00	0,860
81,30	2,41	1,99	0,828
95,10	2,45	1,98	0,809
134,4	2,50	1,98	0,788
155,1	2,53	1,96	0,773
207,0	2,53	1,94	0,767
258,4	2,52	1,92	0,761
333,2	2,49	1,88	0,757
396,9	2,45	1,84	0,750
485,9	2,40	1,82	0,757
640,3	2,31	1,75	0,756
	l = 25,2 cm		
3,41	0,443	0,908	2,05
4,74	0,498	0,908	1,82
9,35	0,612	0,908	1,48
15,73	0,694	0,908	1,31
20,03	0,727	0,908	1,25
27,85	0,782	0,908	1,16
32,96	0,815	0,908	1,11
38,60	0,850	0,908	1,07
48,00	0,895	0,907	1,01
64,4	0,967	0,907	0,938
80,3	1,01	0,907	0,901
99,0	1,05	0,906	0,863
127,8	1,10	0,906	0,823
153,6	1,14	0,905	0,797
205,0	1,19	0,903	0,759
258,2	1,24	0,902	0,730
330,2	1,28	0,899	0,702
397,2	1,31	0,896	0,684
501,6	1,34	0,893	0,666
650,2	1,35	0,888	0,659
787,0	1,35	0,884	0,655
988,0	1,34	0,878	0,654
1260	1,33	0,872	0,657
1592	1,29	0,862	0,670
2012	1,23	0,850	0,694
	l = 51,6 cm		
4,74	0,157	0,352	2,25
4,90	0,162	0,352	2,18
5,75	0,174	0,352	2,02
7,40	0,188	0,352	1,87
8,55	0,201	0,352	1,75
13,17	0,225	0,352	1,56
17,75	0,242	0,352	1,46
30,62	0,278	0,352	1,27
36,45	0,288	0,352	1,22
44,27	0,299	0,352	1,18
52,75	0,319	0,352	1,10
69,41	0,338	0,352	1,04
85,63	0,352	0,352	1,00
103,8	0,366	0,351	0,959
125,7	0,384	0,351	0,914
153,6	0,401	0,351	0,875
203,7	0,420	0,351	0,835
246,3	0,438	0,351	0,801
325,8	0,457	0,350	0,765

Tabelle IV (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
395,0	0,475	0,350	0,737
526,0	0,501	0,350	0,699
648,0	0,517	0,349	0,675
806,4	0,538	0,348	0,647
996,8	0,556	0,347	0,624
1241	0,574	0,346	0,603
1611	0,588	0,344	0,585
2024	0,594	0,342	0,576
2420	0,595	0,340	0,572
3119	0,591	0,337	0,570
3986	0,583	0,334	0,573

Tabelle V. Kapillare d = 0,08 cm.

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	l = 17,7 cm		
8,42	0,963	1,82	1,89
11,85	1,095	1,82	1,66
14,31	1,19	1,82	1,52
17,38	1,29	1,82	1,41
28,07	1,53	1,82	1,19
34,50	1,64	1,82	1,11
40,71	1,69	1,81	1,07
47,75	1,79	1,81	1,02
62,30	1,93	1,81	0,940
84,80	2,06	1,81	0,880
100,8	2,13	1,81	0,850
130,7	2,21	1,80	0,817
162,8	2,28	1,80	0,788
203,0	2,32	1,79	0,774
262,0	2,38	1,78	0,750
336,6	2,41	1,77	0,736
403,3	2,40	1,76	0,733
503,1	2,37	1,74	0,733
647,9	2,33	1,71	0,735
825,8	2,28	1,68	0,739
	l = 52,5 cm		
6,60	0,215	0,588	2,73
14,76	0,302	0,588	1,95
20,48	0,333	0,588	1,76
26,05	0,374	0,588	1,57
35,05	0,411	0,588	1,43
44,35	0,441	0,588	1,33
51,32	0,462	0,587	1,27
62,85	0,492	0,587	1,19
79,40	0,526	0,587	1,12
97,50	0,557	0,586	1,05
122,1	0,591	0,586	0,992
157,8	0,629	0,586	0,932
199,9	0,667	0,586	0,892
256,3	0,707	0,585	0,827
332,2	0,745	0,585	0,785
397,2	0,767	0,584	0,771
532,1	0,805	0,584	0,725
641,5	0,827	0,582	0,704
810,0	0,869	0,581	0,668
978,0	0,897	0,579	0,645
1237	0,922	0,576	0,625
1592	0,936	0,571	0,610
1869	0,935	0,566	0,605

Tabelle VI. Kapillare $d = 0{,}09$ cm.

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
	$l = 11{,}2$ cm		
3,96	2,57	5,83	2,27
6,43	3,24	5,81	1,79
8,39	3,63	5,80	1,60
10,00	3,86	5,77	1,49
12,79	4,16	5,75	1,38
15,67	4,40	5,73	1,30
17,20	4,52	5,71	1,26
22,70	4,86	5,67	1,17
26,90	5,04	5,64	1,12
33,00	5,21	5,60	1,08
39,70	5,36	5,56	1,04
47,10	5,54	5,53	0,998
55,10	5,64	5,51	0,977
61,1	5,74	5,49	0,957
68,4	5,82	5,47	0,939
75,6	5,86	5,44	0,928
86,3	5,94	5,41	0,911
97,1	6,01	5,37	0,893
120,1	6,02	5,32	0,885
132,4	5,98	5,29	0,885
146,3	6,02	5,25	0,872
165,3	5,96	5,21	0,874
207,0	5,94	5,12	0,862
265,0	5,83	5,01	0,859
341,5	5,64	4,84	0,858
411,0	5,41	4,69	8,067
496,6	5,22	4,53	0,868
590,0	4,96	4,38	0,883
661,0	4,84	4,26	0,880
	$l = 27{,}2$ cm		
7,40	1,13	2,44	2,16
9,99	1,32	2,44	1,85
13,64	1,52	2,44	1,71
17,06	1,64	2,44	1,48
23,83	1,83	2,44	1,33
27,72	1,94	2,44	1,26
31,70	2,04	2,44	1,20

Tabelle VI (Fortsetzung).

p in cm H_2O	k_1	k_2	k_2/k_1
40,75	2,22	2,44	1,10
55,20	2,39	2,44	1,02
81,7	2,62	2,44	0,931
100,0	2,53	2,43	0,893
127,1	2,87	2,43	0,848
156,4	2,95	2,43	0,822
203,4	3,09	2,42	0,783
232,3	3,14	2,42	0,768
333,5	3,26	2,40	0,735
410,4	3,27	2,38	0,728
508,2	3,20	2,36	0,735
659,8	3,12	2,33	0,744
	$l = 54{,}3$ cm		
5,83	0,343	1,13	3,30
8,11	0,438	1,13	2,65
90,04	0,482	1,13	2,35
15,70	0,605	1,13	1,87
19,85	0,671	1,13	1,69
26,30	0,759	1,13	1,49
32,07	0,797	1,13	1,42
42,30	0,882	1,13	1,29
50,30	0,932	1,13	1,21
62,0	1,02	1,13	1,11
81,1	1,10	1,13	1,03
98,3	1,13	1,13	1,00
124,1	1,18	1,13	0,956
152,0	1,24	1,13	0,912
198,1	1,31	1,13	0,860
264,6	1,39	1,13	0,815
335,7	1,45	1,13	0,780
399,7	1,48	1,13	0,761
510,0	1,54	1,13	0,733
642,1	1,59	1,13	0,710
793,6	1,62	1,12	0,694
1102	1,66	1,12	0,675
1208	1,66	1,12	0,674
1615	1,64	1,11	0,675
2027	1,61	1,10	0,687

Die Übereinstimmung der Resultate für die einzelnen Kapillaren ist bei gleichem Durchmesser um so besser, je größer ihre Länge ist. Die Änderung von η' mit der Kapillarlänge hängt auch mit dem Kapillardurchmesser zusammen. Bei den engsten Kapillaren ($d = 0{,}04$ cm) fallen die Meßkurven für die längsten Kapillaren ($l = 14{,}0$; 27,6; 52,1 cm) ziemlich genau zusammen. Nur die kürzesten zeigen erheblichere Abweichungen. In weiteren Kapillaren Fig. 3—4 (Kapillarweite 0,05 und 0,06 cm) sind die Unterschiede zwischen verschiedenen Kapillarlängen schon größer, denn auch die Resultate für die Längen 13,6 cm und 13,9 cm verlaufen abgesondert. In Fig. 5 (Kapillardurchmesser 0,07 cm) ist diese Tendenz noch ausgeprägter, denn alle Meßkurven verlaufen deutlich gesondert voneinander. In allen diesen Graphen verläuft die Meßkurve der kürzesten Kapillaren im Bereich viel höherer Viskositäten (η' ist etwa doppelt so hoch wie bei der längsten Kapillare), und auch diese Unterschiede werden mit wachsender Kapillarweite vergrößert. Bei den Kapillaren 0,08 cm und 0,09 cm war es nicht mehr möglich, Messungen an ganz kurzen Kapillaren auszuführen. Der Verlauf der Kurven entspricht daher ganz der üblichen Reihenfolge.

Die eben angeführten Erläuterungen gelten eigentlich nur für das Strukturgebiet. Im pseudolaminaren Gebiet ist der Kurvenverlauf ziemlich flach und konstant. Es ist deshalb anschaulicher, die Resultate zahlenmäßig zu verfolgen. Die Viskositätszahlen für die einzelnen Kapillaren in diesem Gebiet sind in der Tabelle VII angegeben.

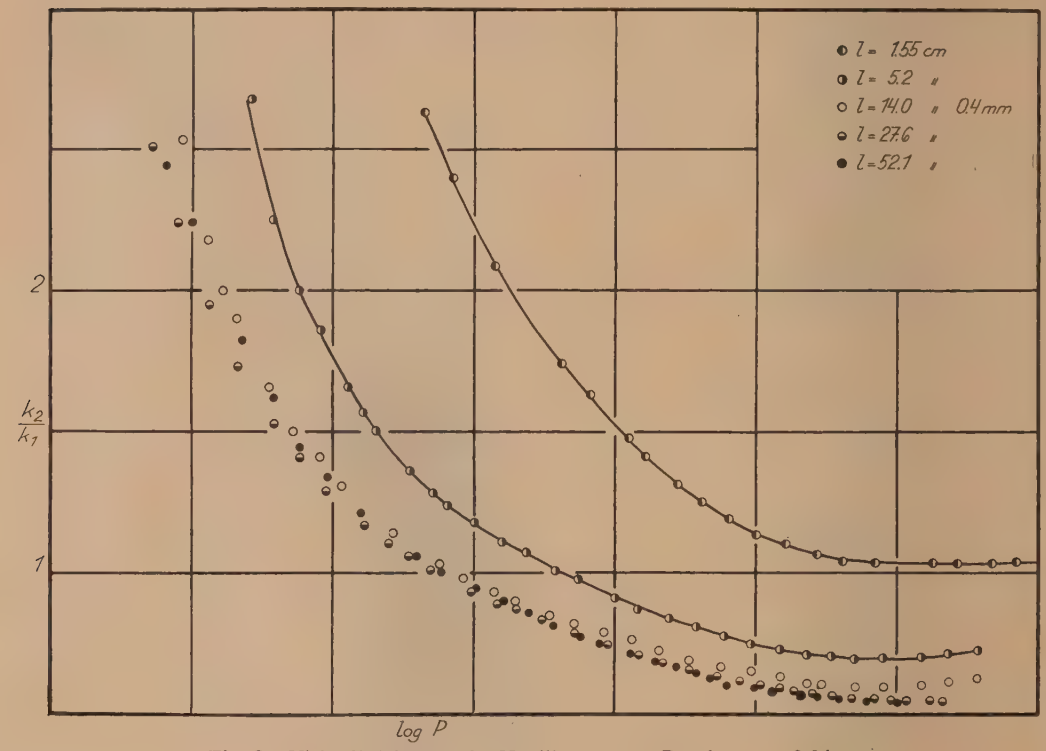


Fig. 2. Viskositätskurven in Kapillaren vom Durchmesser 0,04 cm.

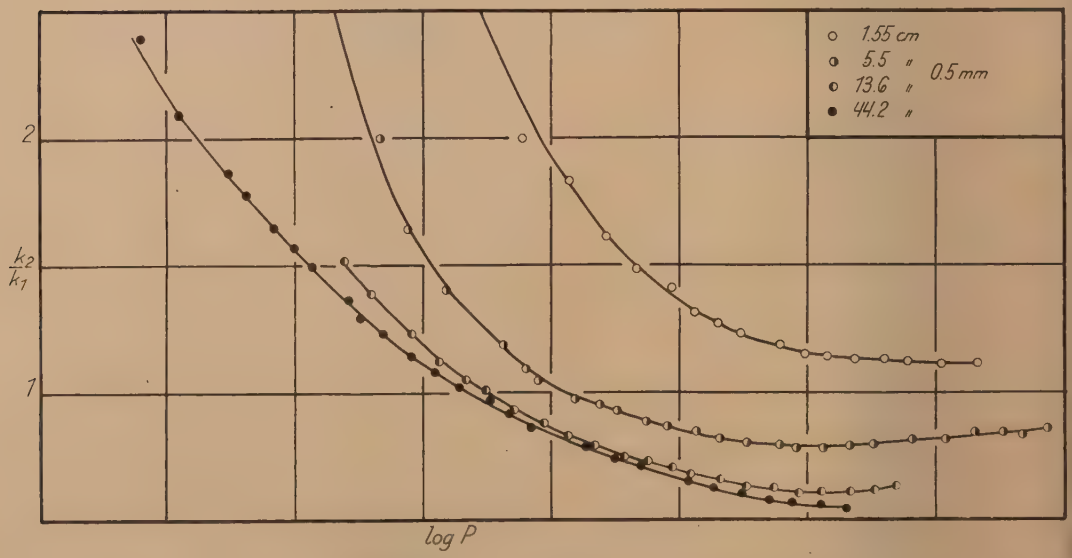


Fig. 3. Viskositätskurven in Kapillaren vom Durchmesser 0,05 cm.

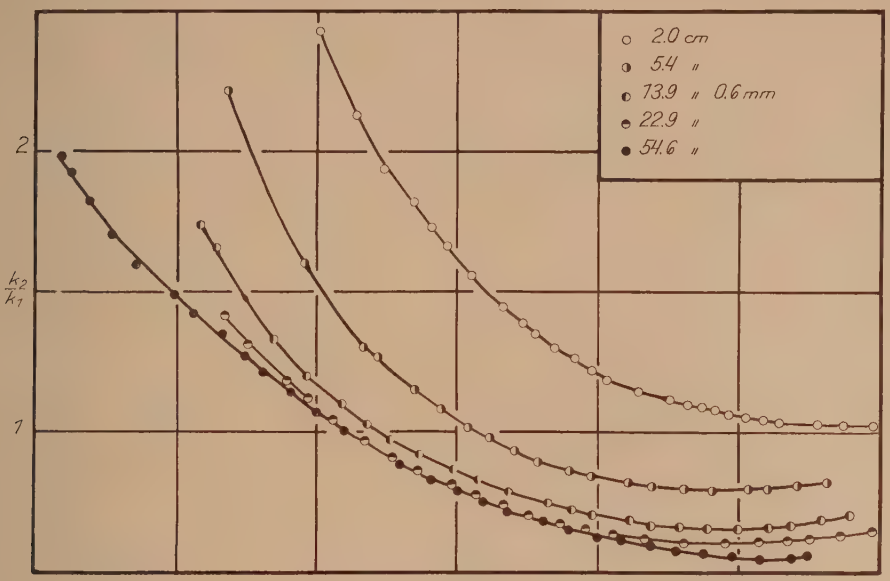


Fig. 4. Viskositätskurven in Kapillaren vom Durchmesser 0,06 cm.

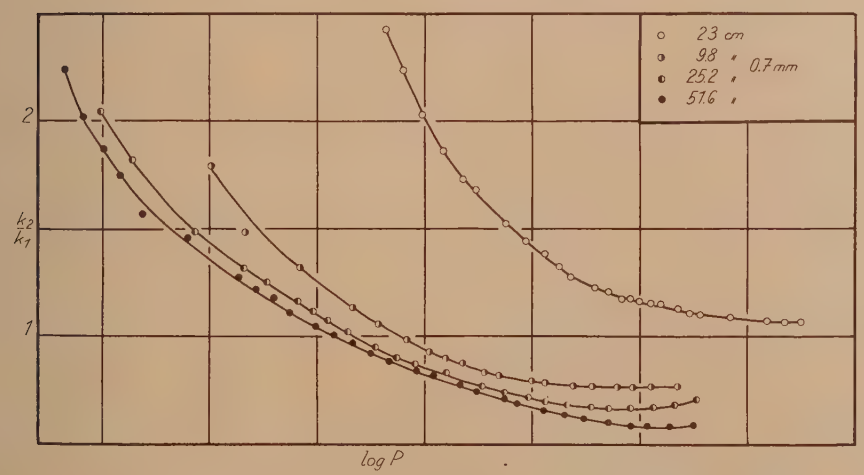


Fig. 5. Viskositätskurven in Kapillaren vom Durchmesser 0,07 cm.

Tabelle VII.

Kapillardurchmesser $d = 0{,}09$ cm

Länge in cm	11,2	27,2	54,3
η'	0,88	0,744	0,674

Kapillardurchmesser $d = 0{,}08$ cm

Länge in cm	17,7	52,5
η'	0,733	0,605

Kapillardurchmesser $d = 0{,}07$ cm

Länge in cm	2,3	9,8	25,2	51,6
η'	1,03	0,750	0,654	0,570

Kapillardurchmesser $d = 0{,}06$ cm

Länge in cm	2,0	5,4	13,9	22,9	54,6
η'	1,00	0,794	0,649	0,599	0,545

Kapillardurchmesser $d = 0{,}05$ cm

Länge in cm	1,55	5,5	13,6	44,2
η'	1,11	0,780	0,598	0,543

Kapillardurchmesser $d = 0{,}04$ cm

Länge in cm	1,55	5,2	14,0	27,6	52,1
η'	1,03	0,724	0,602	0,546	0,535

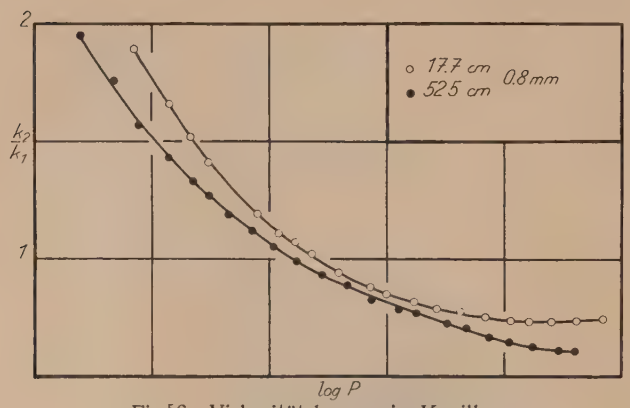


Fig. 6. Viskositätskurven in Kapillaren vom Durchmesser 0,08 cm.

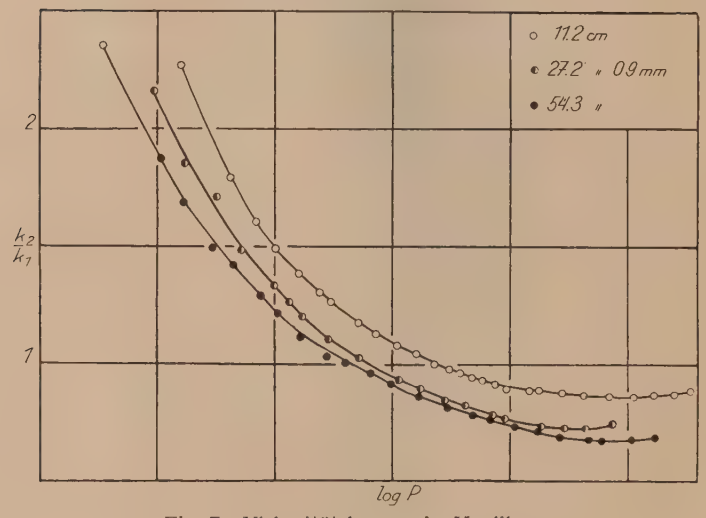


Fig. 7. Viskositätskurven in Kapillaren vom Durchmesser 0,09 cm.

Die scheinbare Viskosität des Soles schwankt zwischen den Werten von 1,11 bis 0,535, und bei gleichem Durchmesser der Kapillare fällt sie sichtlich mit der wachsenden Länge der Kapillare. Die höchsten Werte werden in den kürzesten Kapillaren vom Durchmesser 0,04—0,07 cm erreicht, was jedoch auf eine andere Strömungsart zurückzuführen ist. Die Viskosität ist auch vom Kapillardurchmesser abhängig, bei gleicher Länge sinkt sie mit abnehmendem Kapillardurchmesser. Der Verlauf der Resultate für die längsten Kapillaren verschiedenen Durchmessers ist in Fig. 8 dargestellt. Die einzelnen Meßkurven verlaufen infolge der großen Länge der Kapillaren viel gleichmäßiger, besonders im Gebiet der pseudolaminaren Strömung, wo die Resultate ordnungsgemäß zwischen den Kurven für die weiteste und die engste Kapillare liegen.

Um sich diese Ergebnisse erklären zu können, ist es notwendig, das Strömen plastischer Stoffe durch Kapillaren kurz zu diskutieren. In solchen Stoffen ist die Größe der hydrodynamisch aktiven Teilchen durch die Größe der mechanischen Kräfte (Schubspannung), welche an dem Sol angreifen, gegeben. Solange die Schubspannung die Fließgrenze nicht überschreitet, verhält sich das Sol wie ein fester Körper, und es entsteht unter ihrem Einflusse nur eine Spannung [welche sich durch optische Doppelbrechung beweisen läßt, Philippoff, loc. cit. (2)].

Diese Vorstellung entspricht jedoch nicht den Bedingungen, unter denen die übliche experimentelle Bestimmung der Viskosität geschieht, denn das Sol wird schon durch das Zufließen zur Kapillare zerkleinert. Hieraus ist ersichtlich, daß eine Bestimmung der Fließgrenze mit den üblichen Methoden auf ziemliche Schwierigkeiten stößt, da der Zustand des in die Kapillare zufließenden Soles nicht genügend definiert ist, was dem Autor aus eigener Erfahrung genügend bekannt ist. Die Resultate zeigen bei sehr kleinen Schubspannungen (in der Nähe der Fließgrenze) große Schwankungen, was eben den erwähnten Ursachen zuzuschreiben ist. Wenn die mechanischen Kräfte die Fließgrenze überschreiten, beginnt das Sol zu fließen, und nun hängt es nur von der Größe der Schubspannung und den Kapillardimensionen ab, wie weit die Desintegration der Teilchen fortschreitet. Die mechanische Destruktion der Gelteilchen wird sich unter gegebenen Bedingungen (Kapillardimensionen) mit fortschreitender Erhöhung der Schubspannung einer bestimmten endlichen Grenze nähern. Bei Messungen in einem Viskosimeter kommen diese Vorgänge in der bekannten Art zum Vorschein, daß η' mit wachsender Schubspannung von einem sehr hohen bis zu einem konstanten Wert fällt, wobei natürlich angenommen

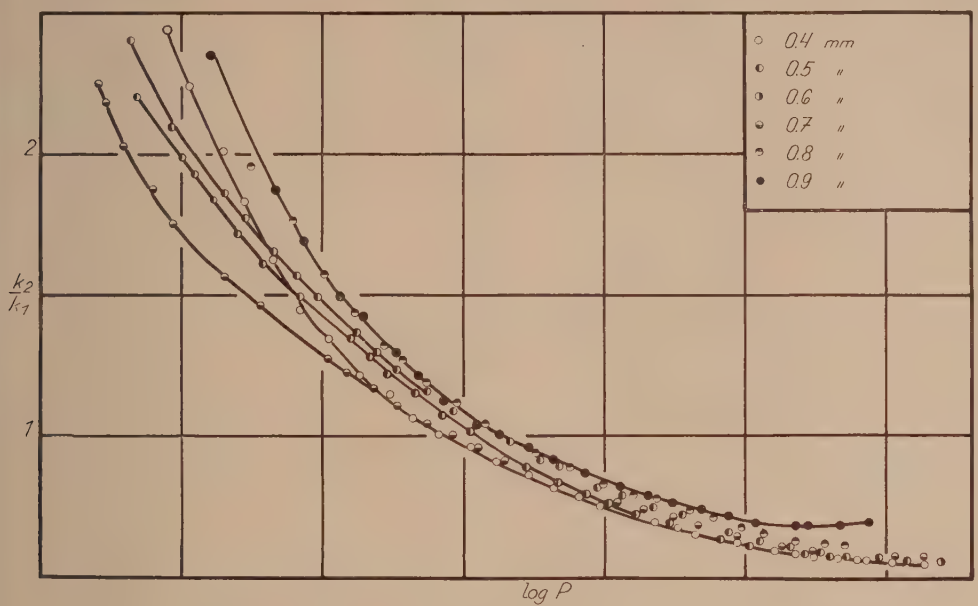


Fig. 8. Viskositätskurven in den längsten Kapillaren verschiedenen Durchmessers.

wird, daß nicht die Turbulenzströmung eintritt.

Darauf, daß die Destruktion des Soles und damit auch die scheinbare Viskosität von den Kapillardimensionen abhängt, haben auch schon andere Forscher (5) aufmerksam gemacht. Der Zerkleinerungsvorgang wird am Anfange der Kapillare mit Ausnahme der Anlauflänge am wirksamsten sein und wird mit der zunehmenden Länge der Kapillare so lange abnehmen, bis bei einer genügend langen durchflossenen Strecke, welche auch vom Kapillardurchmesser abhängt, eine stationäre Strömung eintritt. Infolgedessen werden die dadurch bedingten Viskositätsänderungen am Anfange der Kapillare am größten sein. Deshalb ist bei den Kapillaren 0,06 cm der Abfall der Viskosität zwischen den Längen 5,4 bis 13,9 cm viel größer als zwischen den Längen 22,9—54,6 cm. Die Abhängigkeit der Destruktion vom Kapillardurchmesser äußert sich darin, daß der Viskositätsabfall bei den Kapillaren von 0,04 cm zwischen den Längen 27,6—52,1 cm viel kleiner ist als derselbe bei den Kapillaren gleicher Länge, aber eines Durchmessers von 0,06 cm.

Großen Einfluß auf den Destruktionsgrad hat auch die Anlauflänge. Unter der Anlauflänge versteht man bei normalen Flüssigkeiten diejenige Strecke, welche die Flüssigkeit in einer Röhre zu durchlaufen hat, damit sie den normalen stationären Strömungszustand erreicht. Wie weit diese Definition bei plastischen Stoffen berechtigt ist, ist fraglich, jedenfalls wird auch hier in den ersten Partien der Kapillare ein Strömungszustand herrschen, welcher sich von der Strömung in den entfernteren Partien stark unterscheiden wird. Bei den kürzesten Kapillaren, wo die Anlaufströmung am meisten zur Geltung kommt, liegen die Meßresultate ganz außerhalb der übrigen Kurvenschar und die scheinbare Viskosität erreicht hier etwa den doppelten Wert wie bei langen Kapillaren. Dieses Verhalten kann am besten dadurch erklärt werden, daß durch die Anlaufströmung der Zerkleinerungsvorgang in der Kapillare stark herabgesetzt wird. Für diese Erklärung spricht der Umstand, daß auch im Strukturgebiet η' den hohen Wert beibehält.

Über die Strömungsart in der Anlaufstrecke Aussagen zu machen, ist vorläufig mit Sicherheit nicht möglich. Es ist interessant, daß die scheinbare Viskosität in diesem Gebiet vom Kapillardurchmesser unabhängig ist. Die Anlaufströmung macht sich auch bei den nächstliegenden Kapillaren von 5 cm deutlich bemerkbar. Schon deshalb, weil bei diesem Sol in der Anlaufströmung es sich nicht um eine Ausbildung des Geschwindigkeitsgefälles handelt, wie bei den normalen Flüssigkeiten, sondern um eine weitgehende Änderung der Teilchengröße, kann man annehmen, daß die Anlaufströmung bei solchen plastischen Stoffen viel stärker zum Vorschein kommt. Obwohl die

k_1-Werte bei den kürzesten Kapillaren außerordentlich stark absinken, erhält man durch die relative Bestimmung von η' (da auch k_2 einer ähnlichen Änderung unterworfen ist) für die scheinbare Viskosität bei hohen Schubspannungen einen konstanten Wert. Dieses Absinken der k-Werte wird wahrscheinlich durch die kinetische Energie der ausfließenden Flüssigkeit verursacht, und nur bei sehr hohen Fließgeschwindigkeiten wird auch Turbulenz auftreten. Es überrascht jedoch, daß η' auch im Turbulenzgebiet konstant ist. Dieser Umstand ist jedoch dadurch zu erklären, daß auch die Turbulenz der plastischen Stoffe von den Kapillardimensionen abhängig sein wird, und daß man es in sehr kurzen Kapillaren infolge der Anlaufströmung nicht mit einer regelrechten Turbulenz der Flüssigkeit zu tun hat. Denn bei manchen Kapillaren von mittlerer Länge macht sich nach dem flachen Minimum der Viskositätskurve ein Anstieg von η' bemerkbar, den man nur durch das vorzeitige Einsetzen der Turbulenz des Soles erklären kann [vgl. Wo. Ostwald (7)].

Von Philippoff [loc. cit. (1)] wurde bekanntlich für anomale Flüssigkeiten (ohne Fließfestigkeit) folgende Formel aufgestellt:

$$\eta' = \eta_\infty + \frac{(\eta_0 - \eta_\infty)}{\left(1 + \frac{2}{3} P^2/\gamma^2\right)},$$

wo η_0 die Viskosität bei kleinen Schubspannungen ist, η_∞ die Viskosität bei genügend großen Schubspannungen und γ der Elastizitätsmodul des Soles ist. In dieser Formel ist η' bei einem gegebenen Sol nur eine Funktion von P, da die unteren Größen nur Materialkonstanten sind. Bei anomalen Flüssigkeiten liegt daher, bei einer graphischen Darstellung durch $\eta' = f(P)$, η' unabhängig von den Kapillardimensionen auf einer einzigen Kurve. Das hier gemessene Sol kann man annähernd als eine anomale Flüssigkeit betrachten, bei welcher jedoch die erwähnten Materialkonstanten η_0, η_∞ und γ, welche hauptsächlich von der Teilchengröße abhängen (6), Funktionen der Desintegration des Soles sind, wobei das viskose Verhalten des Soles um so mehr den anomalen Flüssigkeiten sich nähern wird, je weiter die Destruktion der Gallerte fortgeschritten sein wird und einem konstanten Wert sich nähern wird. Dieses Verhalten ist in den beistehenden Figuren klar ersichtlich. Je enger und länger die Kapillaren sind, um so mehr fallen die Meßkurven zusammen. Um jedoch bestimmte Aussagen machen zu können, wird man zuvor die Messungen noch auf größere Konzentrationen ausdehnen müssen, bei welchen die Fließfestigkeit stärker zum Vorschein kommt. Man wird dann auch entscheiden können, ob es für die Definition von plastischen Stoffen Sinn hat, sie auf Messungen zu beziehen, welche einem möglichst großen Zerkleinerungsvorgang entsprechen. Die Differenz zwischen η', welches an einer möglichst weiten, und η', welches an einer möglichst engen Kapillare im pseudolaminaren Gebiet bestimmt wurde, könnte dann ein Maß für die Zerkleinerungsfähigkeit (Festigkeit) der Solteilchen sein. Es wäre aber noch vorher ratsam, die Frage zu diskutieren, ob das Strömen dieser Stoffe in Kapillaren recht verschiedenen Durchmessers wirklich miteinander vergleichbar ist, denn die Teilchen erreichen in vielen Solen leicht eine Größe, welche gleicher Ordnung ist mit dem Durchmesser enger Kapillaren. Dadurch würden natürlich die Strömungsverhältnisse im Rohrdurchmesser eine diskontinuierliche und auch statistisch nicht erfaßbare Form annehmen. Es ist ziemlich wahrscheinlich, daß auch die Unsicherheit der Resultate bei kleinen Schubspannungen in der Nähe der Fließgrenze auf diese Art zu deuten ist. Jedenfalls ist das Problem des Strömungsverhaltens plastischer Stoffe eine viel kompliziertere Frage, als das bei den anomalen Flüssigkeiten; denn bei dem Strömungsvorgang selbst wird durch Veränderung der hydrodynamisch aktiven Teilchengröße eine durchgreifende Änderung der mechanischen Eigenschaften des Soles hervorgerufen. Eine weitere Klärung dieser Beziehungen wird erst auf Grund weiteren experimentellen Materials möglich sein.

Zusammenfassung.

Mit einem vervollkommneten Strukturviskosimeter, das kurz beschrieben wird, werden Messungen mit einem Benzopurpurinsol an 23 Kapillaren verschiedener Länge (1,5—54 cm) und Weite (0,04—0,09 cm) ausgeführt. Die Strömungsverhältnisse des Soles werden durch die scheinbare Viskosität des Soles ausgedrückt, welche relativ zu einer normalen Flüssigkeit gleicher Viskosität bestimmt wird, wodurch zahlreiche Unsicherheiten, bedingt durch die Ungenauigkeit der Bestimmung der Kapillardimensionen und der Korrektion auf die kinetische Energie, vermieden werden. Die Änderung der Viskosität bei großen Fließgeschwindigkeiten wird auf die Destruktion der Solteilchen zurückgeführt, und die Abhängigkeit dieses Zerkleinerungsvorganges von den Kapillardimensionen wird eingehend an Hand zahlreicher Meßresultate diskutiert. Der Verlauf der Viskositätskurve weist bei höheren Durchflußgeschwindigkeiten eine gewisse Ähnlichkeit mit den anomalen Flüs-

sigkeiten auf, und die scheinbare Viskosität des Soles nähert sich in langen und engen Kapillaren einem konstanten Wert. Auch der Einfluß der Anlaufströmung auf die scheinbare Viskosität wird erörtert.

Literatur.

1. W. Philipoff, Kolloid-Z. **75**, 142 (1936).
2. W. Philipoff, Kolloid-Z. **83**, 163 (1938).
3. Wl. Z. Daneš, Kolloid-Z. **75**, 174 (1936).
4. L. Schiller und Kirsten, Physik. Z. **22**, 523 (1921).
5. E. Hatschek, Die Viskosität der Flüssigkeiten (Dresden 1929); R. K. Schofield und Q. W. Scott-Blair, J. physic. Chem. **34**, 248 (1930); G. W. Scott-Blair und R. K. Schofield, J. physic. Chem. **39**, 973 (1935); vgl. auch Wo. Ostwald und W. W. Stuart, Kolloid-Z. **78**, 324 (1937).
6. W. Philippoff, Kolloid-Z. **71**, 1 (1935).
7. Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **68**, 211 (1934).
8. Wo. Ostwald und H. Roederer, Kolloid-Z. **82**, 174 (1938).

Aus dem Institut für Kolloid-Forschung, Frankfurt a. M.

Spiralenbildung bei Niederschlägen in Gallerten.

Von Raphael Ed. Liesegang. (Eingegangen am 9. Januar 1939)

Die Aussprachen, welche sich an eine Filmvorführung von H. Knöll[1]) anschlossen, lassen die Wichtigkeit erkennen, die man den gelegentlich auftretenden Spiralen für die Theorien der rhythmischen Fällung beimißt. Wahrscheinlich wird aber diese Bedeutung überschätzt.

Die erste zweidimensionale Silberchromatspirale zeigte Rothmund 1907[2]). Er erkannte sie nicht als solche, sondern hielt sie für ein System von konzentrischen Ringen. In Wirklichkeit laufen hier 6 Spiralen nebeneinander. Bei eigenen Versuchen erhielt ich bis zu 4 nebeneinanderlaufende Spiralen.

Spiralen werden zuweilen vom aufgesetzten Silbernitrattropfen an angelegt. Eine kleine Abweichung von der Kreisform der Tropfenbegrenzung kann die Ursache sein.

Fig. 2 zeigt 2 Spiralen, die entgegengesetzt wie der Uhrzeiger laufen. Davon ist der Anfang der oberen a zuerst angelegt worden. Ehe a den Ursprungsort der zweiten Spirale b erreichte, war von dieser schon ein Teil angelegt. Zur Bildung von a war übersättigte Silberchromatlösung ihrer Nachbarschaft verbraucht worden. Dieser Verarmungshof ist die eine der

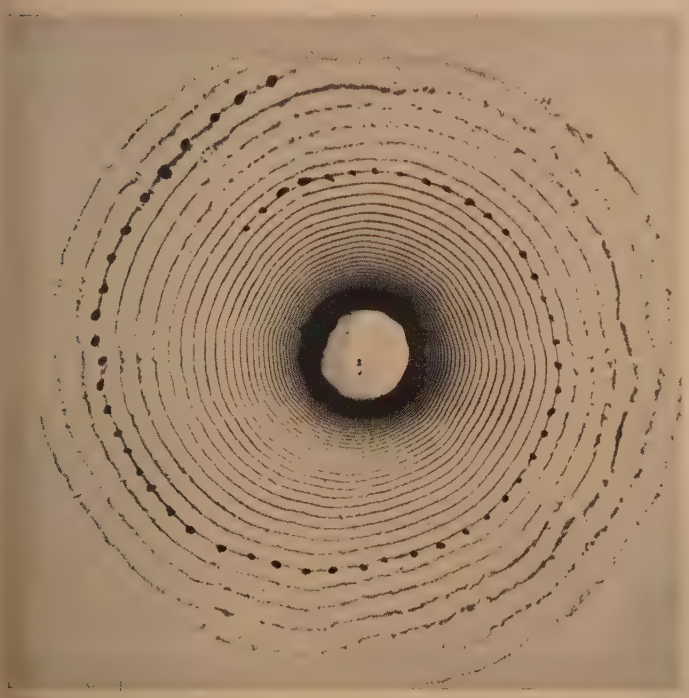


Fig. 1. 6läufiges Spiralsystem nach Rothmund. (Eine der Spiralen ist gekennzeichnet.)

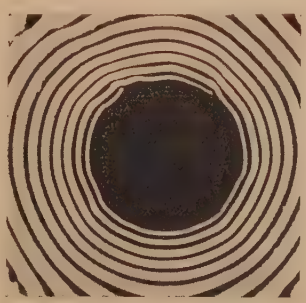


Fig. 2

[1]) H. Knöll, Kolloid-Z. **85**, 290, (1938).

[2]) V. Rothmund, Löslichkeit und Löslichkeitsbeeinflussung (Leipzig 1907), 10.

Ursachen, weshalb a und b nicht verwachsen. Die zweite Ursache ist die starke Neubildung von zunächst gelöstem Silberchromat außen. Diese führt zur Bildung eines neuen Keims, zu dem nun ein wesentlicher Teil des Übersättigten der Umgebung hindiffundiert. Wo. Ostwald fragt nach den Gründen für das Aufhören der Niederschlagsbildung im Anschluß an den ersten Keim. — Der Hinweis auf die Bildung des zweiten Keims muß noch durch den Zusatz ergänzt werden, daß wegen der Größe des Moleküls die Diffusionsgeschwindigkeit des Silberchromats eine langsamere als die des Silbernitrats ist.

Fig. 3

In anderen Fällen sind in der Nachbarschaft des Tropfens Ringe ausgebildet. Erst später entstehen eine oder mehrere Spiralen. Fig. 3 zeigt die „Gabelung", die zu einer solchen Spiralenbildung führen kann. Diese Bezeichnung darf nicht zu der Vorstellung verlocken, daß eine wachsende Linie sich in zwei spaltet. Es wird hier eine Grundfrage des ganzen Spiralproblems berührt. An der Peripherie dieser Figur zeigen sich Teilstücke von Ringen oder Spiralen. Wäre das Präparat noch weiter gewachsen, so hätten sie sich zu solchen zusammenschließen können. Wo. Ostwald bemerkt richtig, „daß vielfach auch bei der normalen Ringbildung die Ringe in sich unstetig entstehen. Es bilden sich zunächst an verschiedenen Stellen der Peripherie punktförmige Niederschläge, die sich nach beiden Seiten hin vergrößern und dann sich sekundär zu einem geschlossenen Ring vereinigen". Wenn Wo. Ostwald hinzufügt: „nicht aber zu einer Spirale", so ist dieses wohl durch die Seltenheit der Spiralenbildung bedingt. In Wirklichkeit können hierdurch auch Spiralen entstehen. Trotz der nachträglich geschlossen vorliegenden Spirale konnte ihre Entstehung diskontinuierlich sein.

Ein Zinken der Gabel war früher angelegt als der Stiel, der sich erst später bis zu dieser Stelle vordrängte, wo der zweite Zinken schon im Entstehen begriffen war.

Darf man in dieser Weise den Blick auf die verschiedenen Segmente des Systems während ihrer Entstehung richten, so macht das Suchen nach der Diskontinuität keine Schwierigkeit. Die Spiralenbildungen stören, wie Jung sagt, die Ring-Theorien nicht. Aber ein kontinuierliches Weiterwachsen des spiralenförmig angelegten Niederschlags kommt auch vor. In Gallertzylindern, in welche von oben der eine Niederschlagsbildner eindrang, erhielt J. Tillmans[3]) eine Spirale von Braunstein, E. Hatschek[4]) solche von Kalziumphosphat und Wo. Ostwald[5]) eine besonders große von Kobalthydroxyd. Ein kontinuierliches Wachstum war auch vorhanden bei einer Spirale mit außerordentlich vielen Windungen aus metallischem Silber, die ich in einem Reagensglas erhielt, das mit Ferrolaktat-Gelatine gefüllt und mit $AgNO_3$ überschichtet war. Mein Suchen nach einem anderen Sitz der Periodizität (z. B. in einem Wechsel der Diffusionsrichtungen des Übersättigten) hatte bisher nur Erfolge, die gezwungen erscheinen müssen. Trotzdem glaube ich daran, daß die Ursache der Ring- und der Spiralsysteme im Grunde die gleiche ist. Denn die Spirale bildet sich auch dann weiter, wenn die Kontinuität der Keimwirkung unterbrochen war. Das zeigt sich in den zahlreichen Unterbrechungen der Linien in dem äußeren Teile des Präparates von Rothmund.

Zusammenfassung.

Gelegentlich tritt eine Niederschlagsbildung in Gallerten als Spirale auf statt der Ringe oder der parallelen Scheiben. Da die Spirale auch dann als solche weiter wächst, wenn die Kontinuität der Keimwirkung unterbrochen war, wird angenommen, daß die Ursachen für beide Bildungsformen die gleichen seien.

[3]) J. Tillmans und O. Heublein, Umschau **19**, 930 (1915).

[4]) E. Hatschek, Biochemical J. **14**, 418 (1920); Proc. Roy. Soc. London,, Ser. A **99**, 496 (1921).

[5]) Wo. Ostwald, Kolloid-Z. **36**, 380 (1925).

Aus dem Chemischen Laboratorium der Universität Amsterdam.

Der Einfluß von Salzen auf den Schmelzpunkt von Gelatinegelen.

Von J. H. C. Merckel und P. W. Haayman.

(Eingegangen am 13. Januar 1939)

Einleitung.

In zwei vorhergehenden Mitteilungen[1, 2]) wurde der Einfluß von Salzen auf die Dehnung von Gelatinegelen untersucht. Bei der quantitativen Untersuchung wurde eine andere Methode, wie bei früheren Gelegenheiten, angewendet. Bei den ersten quantitativen Untersuchungen[3, 4]) wurden nämlich immer die Zahlenwerte einer bestimmten Eigenschaft, z. B. der Viskosität mit den lyotropen Zahlen verglichen. In den zwei letzten Untersuchungen aber verglichen wir die Salzkonzentrationen, die eine bestimmte Dehnung verursachten, mit den lyotropen Zahlen. Die Beziehung zwischen den beiden Größen erwies sich von bilinearer Art zu sein. Wir haben weiterhin den linearen Zusammenhang zwischen den lyotropen Zahlen und den reziproken Werten der Ionenstrahlen eingeführt. Das Ergebnis dieser Substitution war eine einfache Beziehung zwischen den erforderlichen Konzentrationen und den Ionenstrahlen. Das Ziel dieser vorliegenden Arbeit war nun zu untersuchen, ob so ein einfacher Zusammenhang auch bei den Schmelzpunkten von Gelatinegelen unter dem Einfluß von Salzen vorhanden ist, und ob die in den vorigen Mitteilungen gezogenen Schlußfolgerungen auch in dieser Untersuchung erhärtet werden.

Ausführung der Versuche.

Die Methode der Schmelzpunktbestimmung war vollkommen analog mit derjenigen, welche wir in einer früheren Abhandlung beschrieben haben[5]). Die zu untersuchenden Gele wurden auf folgende Weise bereitet. Zu 25 ccm Wasser wurde die abgewogene Menge des Natriumsalzes zugefügt und nach dem Auflösen desselben 2,778 g Gelatine (genau 10 Proz. Gelatine). Die Masse wurde während einer Stunde der Quellung überlassen, dann während einer halben Stunde auf 60° erwärmt, gut durcheinandergeschüttelt und das Sol in Reagenzgläser gegossen, in welchen es während 50 Minuten blieb. Danach wurden die Reagenzröhren in das zum Aufwärmen dienende Gefäß gestellt, welches erst während 10 Min. bei 15° gehalten worden ist.

Die verwendeten Salze waren die folgenden: Natriumperchlorat, -rhodanid, -nitrat, -jodid, -chlorat, -chlorid, -bromat, -bromid und -hypophosphit. Tabelle I bringt eine Übersicht der Ergebnisse der verschiedenen Versuche, während Fig. 1 die Resultate graphisch darstellt.

Quantitative Betrachtungen.

So wie schon in der Einleitung darauf hingewiesen worden ist, werden wir eine quantitative Untersuchung über die für das Erhalten einer bestimmten Schmelztemperatur erforderlichen Konzentrationen ausführen. Bevor wir aber dazu übergehen, um eine bestimmte Beziehung zu ermitteln, wollen wir erst den Verlauf der T—C-Kurven näher untersuchen. Es zeigt sich nämlich, daß diese Kurven affin sind. Diese Tatsache ist aus Fig. 2 ersichtlich. In dieser Figur sind die

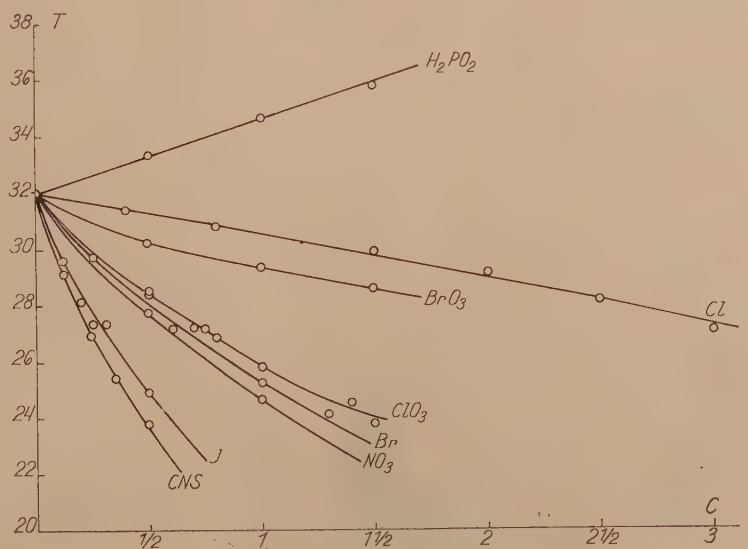


Fig. 1

[1]) Merckel, Kolloid-Z. **78**, 41 (1937).
[2]) Merckel u. Wiebenga, Kolloid-Z. **78**, 315 (1937).
[3]) Merckel, Kolloid-Z. **73**, 67 (1935).
[4]) Merckel, Kolloid-Z. **73**, 171 (1935).
[5]) Merckel, Kolloid-Z. **78**, 339 (1937).

Konzentrationen, welche zum Erhalten eines Schmelzpunktes von 25° bzw. 30° (C_{25} bzw. C_{30}) erforderlich sind, als Funktion der dem Schmelzpunkt 28° entsprechenden Konzentrationen C_{28} dargestellt. Die verschiedenen Werte sind in Tabelle II zusammengestellt. Da die beiden Geraden in Fig. 2 durch den Anfangspunkt gehen, folgt hieraus unmittelbar die Beziehung:

$$C_{T_1} = a\, C_{T_2}.$$

Tabelle I.

Salz	Normalität	Schmelzpunkt
$NaClO_3$	0,5	28,5
	0,75	27,2
	0,8	26,9
	1,0	25,8
	1,4	24,6
	1,5	23,6
$NaNO_3$	0,25	29,7
	0,5	27,8
	0,6	27,2
	1,0	24,7
	1,15	24,8
NaBr	0,25	29,8
	0,5	28,4
	0,7	27,3
	1,0	25,2
	1,3	24,2
NaJ	0,125	29,6
	0,25	27,3
	0,3	27,5
	0,5	25,0
	0,62	24,2
NaCNS	0,125	29,2
	0,2	28,2
	0,25	27,0
	0,35	25,5
	0,5	23,9
$NaClO_4$	0,125	29,4
	0,25	27,0
	0,5	23,4
	0,625	21,6
	0,75	19,0
	0,875	17,0
NaCl	0,4	31,4
	0,8	30,8
	1,5	29,9
	2,0	29,2
	2,5	28,1
	3,0	27,0
	3,5	27,2
	4,0	26,2
$NaBrO_3$	0,5	30,2
	1,0	29,3
	1,5	28,6
	2,0	28,1
NaH_2PO_2	0,5	33,3
	1,0	34,6
	1,5	35,7
H_2O	—	32,0

Tabelle II.

Salz	C_{25}	C_{28}	C_{30}
NaCNS	0,40	0,18	0,09
NaJ	0,50	0,25	0,11
$NaNO_3$	0,94	0,44	0,19
NaBr	1,06	0,56	0,25
$NaClO_3$	1,25	0,62	0,29
NaCl	—	2,68	1,31

Weiterhin vorkommende Beziehungen können also ohne Schwierigkeit für eine willkürliche Temperatur abgeleitet werden: Substitution der Formel (1) in eine solche Beziehung ergibt direkt die Formel für die anderen Temperaturen. Um die eigentliche Beziehung zu erhalten, wollen wir jene Konzentrationen gebrauchen, welche dem Schmelzpunkte 28° entsprechen. Im folgenden wird nun nachgewiesen, daß zwischen diesen Konzentrationen und den Ionenstrahlen genau dieselbe Beziehung auftritt wie diejenige, welche wir bei der Dehnung gefunden haben. Die Beweisführung bei den Dehnungsversuchen erfolgt auf diese Weise:

Zwischen den Konzentrationen, welche zur Erlangung einer bestimmten Dehnung C_r nötig sind und den lyotropen Zahlen N erwies sich die schon oben erwähnte bilineare Beziehung zu bestehen:

$$N C_r + \alpha N + \beta C_r + \gamma = 0 \qquad (2)$$

oder

$$C_r = -\frac{\alpha N + \gamma}{N + \beta}. \qquad (3)$$

Wenn wir in diese Formel die bekannte Beziehung zwischen lyotropen Zahlen und Ionenstrahlen substituieren

$$1/R = p N + q, \qquad (4)$$

dann nimmt die Beziehung (3) folgende Form an

$$C_r = -\frac{\alpha \dfrac{1/R - q}{p} + \gamma}{\dfrac{1/R - p}{q} + \beta} = \frac{A \cdot 1/R + B}{C\, 1/R + D} \qquad (5)$$

Nun zeigte es sich, daß wir wegen des kleinen Wertes von B, diese Größe im Zähler vernachlässigen können. Dadurch wird die Beziehung (5) zu

$$C_r = \frac{A \cdot 1/R}{C \cdot 1/R + D} = \frac{A}{D R + C} = \frac{a}{R + b} \qquad (6)$$

umgestaltet.

Wir wollen nun für die Schmelzpunktsversuche die Formel

$$C_t = \frac{a}{R + b};$$

in welcher C_t wiederum die Konzentration be

deutet, die zur Erlangung eines bestimmten Schmelzpunktes erforderlich ist, erproben. Wir gestalten sie zu diesem Zwecke zu einer linearen Beziehung zwischen R und $1/C_t$ um. Dadurch erhalten wir die Beziehung:

$$R + b = a/C_t. \quad (7)$$

In dieser Untersuchung sind wir gezwungen, einige Salze auszuschließen. Zu allererst das Na-hypophosphit, da dieses Salz den Schmelzpunkt erhöht. Zweitens Na-bromat und Na-perchlorat, weil sie qualitativ unrichtig liegen. Um weiter zu einem Ergebnis zu gelangen, müssen wir die fiktiven Ionenstrahlen von CNS, NO_3 und ClO_4 berechnen. Dies kann durch die von uns in einer früheren Mitteilung abgeleitete Beziehung zwischen N und $1/R$ geschehen. Diese Beziehung lautet folgendermaßen:

$$1/R = -0{,}0356\, N + 0{,}908 \quad (9)$$

Tabelle III bringt eine Übersicht von den so berechneten und bereits bekannten Ionenstrahlen, ferner von den experimentell bestimmten Werten von C_{28}. Aus Fig. 3 ist weiterhin ersichtlich, daß wirklich eine lineare Beziehung zwischen den Ionenstrahlen und $1/C$ besteht. Eine zweite Frage ist die, wie groß die Zahlenwerte der in Beziehung (8) vorkommenden Konstanten sind. Um dies festzustellen, haben wir diese Konstanten unter Zuhilfenahme der Angaben über das J- und Cl-Ion berechnet. Unsere Beziehung (8) nimmt dann diese Form an:

$$C_{28} = \frac{0{,}1}{R - 1{,}77^5}. \quad (10)$$

Die letzte Spalte der Tabelle III bringt außerdem noch die mit Hilfe dieser letzten Beziehung berechneten Werte, welche mit den experimentell gefundenen Zahlen gut übereinstimmen.

Tabelle III.

	R	C_{28}	C_{28} berechn.
CNS	2,29	0,18	0,18
J	2,16	0,25	0,25
NO_3	2,02	0,44	0,39
Br	1,95	0,56	0,55
ClO_3	1,89	0,62	0,84
Cl	1,81	2,68	2,75

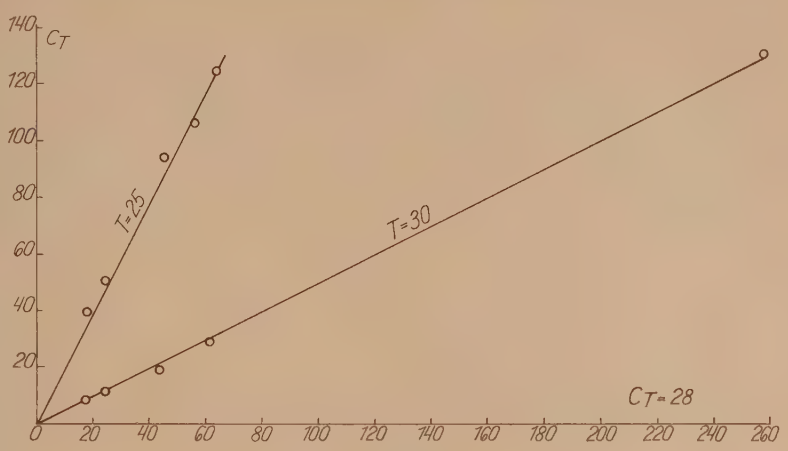


Fig. 2

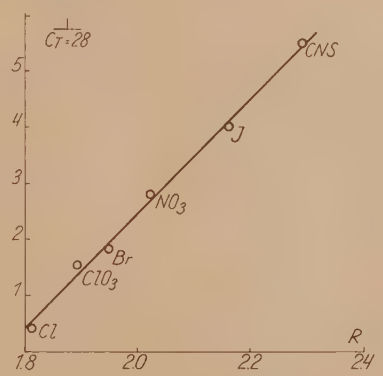


Fig. 3

Am auffallendsten in der Beziehung (10) ist die Konstante 1,77, diese ist nämlich in außerordentlich guter Übereinstimmung mit der bei der Dehnung gefundenen Konstante 1,74. Diese Tatsache ist eine Bestätigung der von uns in der vorigen Mitteilung verteidigten Meinung, daß diese Konstante für die Gelatine von grundlegender Bedeutung ist. Dieser Konstante muß die Bedeutung einer Größe zuerkannt werden, welche uns etwas über die verwendete Gelatine mitteilt, und die ganz unabhängig von der Art des ausgeführten Versuches ist.

Bezüglich der theoretischen Erklärung der Bedeutung dieser Konstante verweisen wir auf unsere vorangehende Mitteilung. In der Mitteilung ist besprochen worden, daß das Ion mit dem Strahl 1,7 keinen Einfluß auf die Dehnung hat, also — laut des oben Gesagten — auch den Schmelzpunkt nicht beeinflußt. Aus dieser Tatsache haben wir damals den Schluß gezogen, daß

die Zahl 1,7 mit dem Abstand der Gelatinemolekel im Gel in Beziehung stehen muß. Wir gingen dabei von der Annahme aus, daß das Ion sich mit einer monomolekularen Wasserschicht umhüllt hat. Die Berechnungen führten zu einem Kettenabstand von 8,4, was mit nach anderen Methoden erhaltenen Resultaten in gutem Einklang ist. Auch röntgenographisch wurden für diesen Abstand analoge Werte gefunden.

Zusammenfassung.

1. Es wurden die Schmelzpunkte von Gelatine unter dem Einfluß verschiedener Natriumsalze bestimmt.

2. Aus den oben mitgeteilten Versuchen konnte ein Schluß gezogen werden auf den Abstand der Gelatinemoleküle im Gel, der analog ist mit der schon früher aus den Dehnungsversuchen erhaltenen Schlußfolgerung.

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Über die lyophilen Eigenschaften der Zellulose und deren Derivate.

V. Über die Abhängigkeit der Grenzflächenladungszahl der Viskose von ihrem Alter.

Von K. Kanamaru, Tadasi Kobayasi und Mituo Seki.

(Eingegangen am 27. Dezember 1938)

Wie in den früher mitgeteilten Arbeiten nachgewiesen wurde, kann man bei einem lyophilen Sol aus den experimentellen Ergebnissen für die sog. Grenzflächenladungszahl (G.L.Z.) auf den Solvatationszustand der dispersen Phase schließen, indem man das zu prüfende Sol unter Variation der Zusammensetzung in der Mitte zwischen zwei isolierten Platten, zwischen denen ein gleichförmiges elektrisches Feld erzeugt wird, innerhalb des reinen Dispersionsmittels hinabfließen läßt und die durch das elektrische Feld verursachte Ablenkung der Strömung beobachtet.

In Fortsetzung dieser Untersuchungen haben wir in der vorliegenden Arbeit die G.L.Z. der Viskose (gegenüber Wasser) in Abhängigkeit von ihrem Alter bzw. ihrer Zusammensetzung beobachtet, um damit den Hydratationszustand bzw. seine Veränderung im Laufe der Reife des Zellulosexanthogenats kennenzulernen, womit ein weiterer Beitrag zur Theorie der Viskositätsänderung während des Reifeprozesses der Viskose zu erwarten war.

Experimenteller Teil.

1. Die Herstellung der Viskose.

20 g Kunstseidenzellstoff (Probe A: Wassergehalt 7,1 Proz., Aschengehalt 0,16 Proz., Alkohol-Benzol-Extrakt 0,42 Proz., α-Zellulose 89,31 Proz., β- und γ-Zellulose 10,49 Proz., Kupferzahl 1,01; Probe B: Wassergehalt 6,2 Proz., Aschengehalt 0,11 Proz., Alkohol-Benzol-Extrakt 0,40 Proz., α-Zellulose 94,20 Proz., β- und γ-Zellulose 5,80 Proz., Kupferzahl 0,49) wurden mit 120 g 18proz. Natronlauge getränkt und nach 4 Stunden abgepreßt, bis das Gewicht auf 60 g reduziert war. Diese gut aufgelockerte Alkalizellulose wurde dann 16 Stunden lang bei Zimmertemperatur stehen gelassen (Vorreife), worauf ihr 10 g CS_2 zugesetzt wurden und das Reaktionsgemisch bei 15° C 5—6 Stunden lang wieder sich selbst überlassen wurde (Xanthogenierung); dann wurde zu der so erhaltenen Viskose soviel NaOH zugegeben, daß eine Viskoselösung der Versuchszusammensetzung erhalten wurde. An der so erhaltenen Viskose wurde, nachdem sie durch mehrere Lagen Leinwand filtriert worden war, die G.L.Z. in Abhängigkeit von ihrem Alter bestimmt, wobei der Augenblick, in dem zu der Alkalizellulose CS_2 zugesetzt wurde, als Ausgangspunkt genommen wurde.

2. Die Bestimmung der relativen Viskosität der Viskose.

Die Viskositätsmessungen der Viskose wurden in einem gewöhnlichen Ostwald'schen Viskosimeter, das sich in einem Thermostat befand, ausgeführt.

Die Temperatur betrug 25 $\pm$ 0,01° C. Die Resultate wurden durch die relative Viskosität der Viskose bezogen auf Glyzerin (spez. Gew. = 1,261) ausgedrückt.

3. Die Beobachtung der elektrokinetischen Erscheinung an der Grenzfläche Viskose/Wasser.

Diese Beobachtungen wurden nach dem in der vorangehenden Mitteilung[1]) dieser Versuchsreihe berichteten Verfahren ausgeführt.

[1]) K. Kanamaru und T. Kohno, Kolloid-Z. **79** 190 (1937).

4. Die Berechnung der Grenzflächenladungszahl.

Wie in der früheren Mitteilung beschrieben wurde, kann man aus der elektrophoretischen Ablenkung l des herabfallenden Stromes der Viskose in der Zeit t den Wert $\frac{l}{t} \cdot \frac{\eta}{E \cdot D}$ berechnen, wobei η den Koeffizienten der inneren Reibung der den abfallenden Strom umgebenden Flüssigkeit, also des Wassers, D seine Dielektrizitätskonstante und E das Potentialgefälle des gegebenen elektrischen Feldes bedeutet.

Da beim vorliegenden Fall, wobei als das umgebende Dispersionsmittel immer Wasser genommen wird, η und D konstant sind, genügt es völlig, nur den Wert $\frac{l}{t \cdot E}$ oder bei bestimmter Feldstärke den Wert $\frac{l}{t}$ anstatt des Wertes $\frac{l}{t} \cdot \frac{\eta}{E \cdot D}$ zu bestimmen. In Tabelle I sind die aus den bei verschiedenen Zusammensetzungen der Viskose in Abhängigkeit von ihrem Alter erhaltenen Ergebnissen berechneten G.L.Z. (l in mm, t in Sek., E in Volt/cm) sowie die Viskositätswerte der betreffenden Viskose zusammengestellt. Um die Beziehung zwischen der zeitlichen Veränderung der Viskosität und der der G.L.Z. im Laufe der Viskosereife klarzumachen, sind die erhaltenen Werte der Tabelle I in Fig. 1—9 graphisch dargestellt.

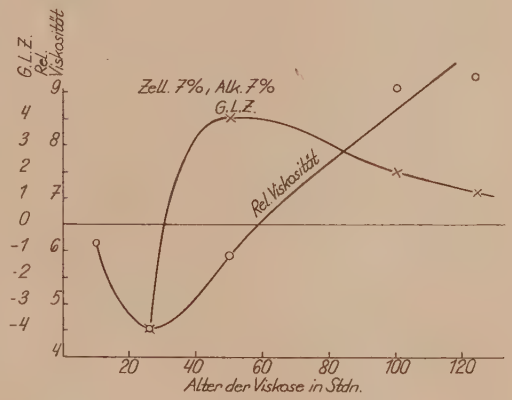


Fig. 3

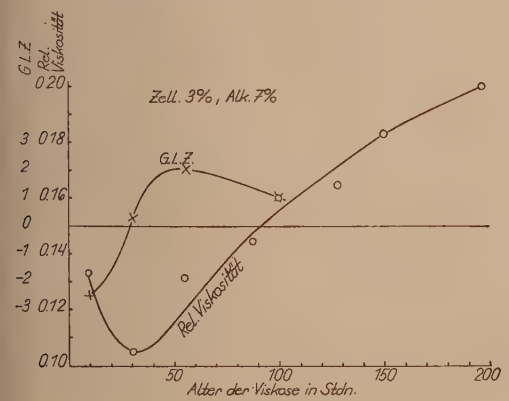


Fig. 1

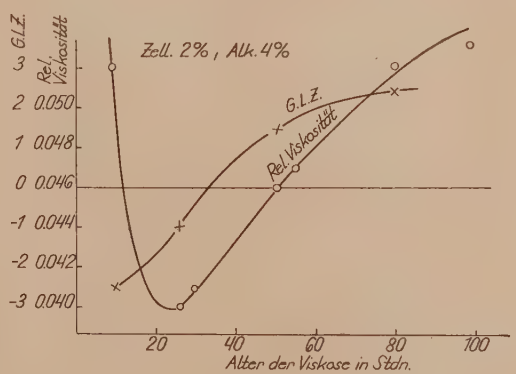


Fig. 4

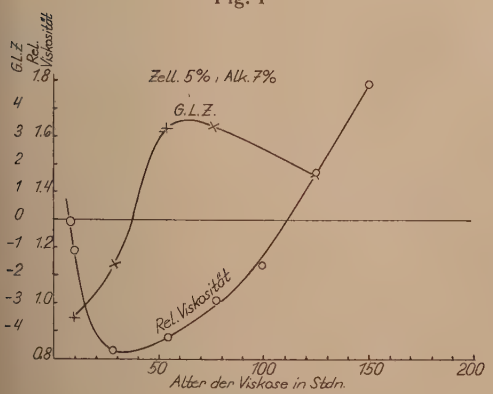


Fig. 2

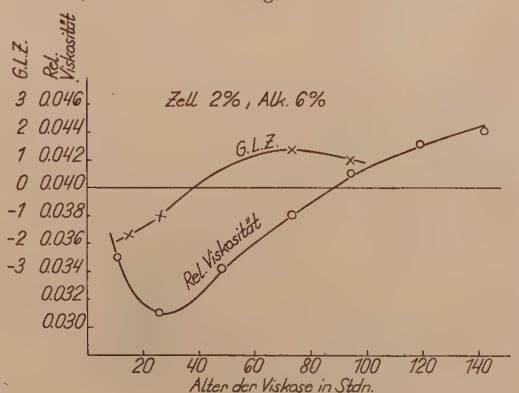


Fig. 5

Tabelle I.

Alter der Viskose in Stunden	Relative Viskosit.	l in mm	t in Sek.	Relative G.L.Z.(l/t)
Zellstoff: Probe A {Zellulose 3 Proz. Alkali 7 Proz.				
10	0,133	—	—	—
11	—	— 2,5	1,0	— 2,5
29	0,105	0,3	1,0	0,3
54	0,131	—	—	—
55	—	2,0	1,0	2,0
78	0,144	—	—	—
100	0,160	1,0	1,0	1,0
127	0,164	—	—	—
149	0,183	—	—	—
197	0,210	—	—	—
Zellstoff: Probe A {Zellulose 5 Proz. Alkali 7 Proz.				
8,5	1,299	—	—	—
9,0	—	— 5,3	1,5	— 3,5
9,5	1,191	—	—	—
28	0,824	— 2,5	1,5	— 1,6
52	—	5,0	1,5	3,3
53	0,877	—	—	—
75	1,016	—	—	—
76	—	5,0	1,5	3,3
98	1,136	—	—	—
125	1,475	2,5	1,5	1,6
150	1,780	—	—	—
Zellstoff: Probe A {Zellulose 7 Proz. Alkali 7 Proz.				
10	6,171	—	—	—
24	—	— 10,0	2,5	— 4,0
25	4,544	—	—	—
48	—	10,0	2,5	4,0
50	5,929	—	—	—
101	9,104	5,0	2,5	2,0
125	9,328	3,0	2,5	1,2
Zellstoff: Probe A {Zellulose 2 Proz. Alkali 4 Proz.				
9	0,052	—	—	—
10	—	— 2,5	1,0	— 2,5
25	0,040	— 1,0	1,0	— 1,0
29	0,041	—	—	—
50	0,046	—	—	—
51	—	1,4	1,0	1,4
54	0,047	—	—	—
77	0,052	—	—	—
80	0,052	2,4	1,0	2,4
99	0,053	—	—	—
Zellstoff: Probe A {Zellulose 2 Proz. Alkali 6 Proz.				
11	$0{,}035_5$	—	—	—
15	—	— 1,7	1,0	— 1,7
26	$0{,}031_5$	— 1,0	1,0	— 1,0
48	$0{,}034_9$	—	—	—
73	$0{,}038_5$	1,3	1,0	1,3
94	$0{,}041_4$	1,0	1,0	1,0
119	$0{,}043_5$	—	—	—
142	$0{,}044_5$	—	—	—
168	$0{,}042_5$	—	—	—
170	$0{,}042_3$	—	—	—
191	$0{,}041_7$	—	—	—
196	$0{,}041_7$	—	—	—
241	$0{,}038_4$	—	—	—
295	$0{,}037_7$	—	—	—

Alter der Viskose in Stunden	Relative Viskosit.	l in mm	t in Sek.	Relative G.L.Z.(l/t)
Zellstoff: Probe A {Zellulose 2 Proz. Alkali 7 Proz.				
9	0,033	—	—	—
10	—	— 1,5	1,0	— 1,5
25	0,024	—	—	—
26	—	— 0,9	1,0	— 0,9
30	0,023	—	—	—
50	—	0,5	1,0	0,5
51	0,025	—	—	—
72	—	1,2	1,5	0,8
74	0,028	—	—	—
94	—	0,8	1,5	0,5
96	0,031	—	—	—
120	0,034	—	—	—
Zellstoff: Probe A {Zellulose 2 Proz. Alkali 7 Proz.				
23	0,249	—	—	—
24	—	— 1,33	0,2	— 6,65
36	0,240	—	—	—
38	—	— 0,84	0,2	— 4,2
43	—	0,32	0,2	1,6
62	0,238	—	—	—
68	0,240	—	—	—
92	0,251	0,79	0,2	3,95
115,5	0,265	—	—	—
116	—	0,78	0,2	3,90
132,5	0,274	—	—	—
134	—	0,74	0,2	3,70
Zellstoff: Probe B {Zellulose 4 Proz. Alkali 7 Proz.				
24	—	— 1,50	0,6	— 2,5
37	—	— 1,25	0,52	— 2,38
43	2,507	—	—	—
61,5	2,227	—	—	—
67,5	—	— 0,5	0,52	— 0,96
88,5	2,313	—	—	—
117,0	—	2,0	0,52	3,85
119,5	2,645	—	—	—
140,5	2,800	—	—	—
186,0	3,116	—	—	—
186,5	—	2,42	0,53	4,59
233,5	—	0,13	0,60	0,21
284,5	—	1,50	0,73	2,07
330,5	—	1,31	0,72	1,82
355,5	—	0,28	0,68	0,41
Zellstoff: Probe B {Zellulose 8 Proz. Alkali 7 Proz.				
23,0	13,874	—	—	—
36,5	13,559	—	—	—
41,5	—	— 0,61	1,4	— 0,44
44,5	—	— 0,36	1,4	— 0,25
45,0	13,480	—	—	—
62,0	14,408	0,52	1,4	0,37
68,0	14,704	0,71	1,4	0,50
88,5	—	0,88	1,5	0,58
92,0	16,283	—	—	—
115,5	18,306	—	—	—
120,0	—	0,55	1,5	0,37
134,0	20,674	0,64	1,6	0,40
187,0	24,671	—	—	—
188,0	—	0,20	1,8	0,11

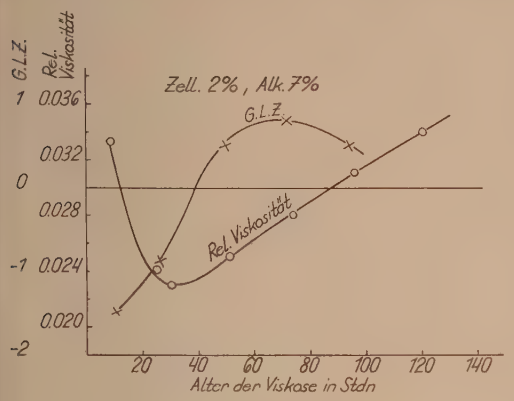


Fig. 6

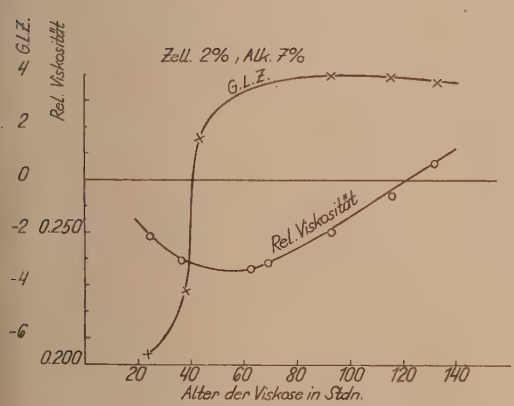


Fig. 7

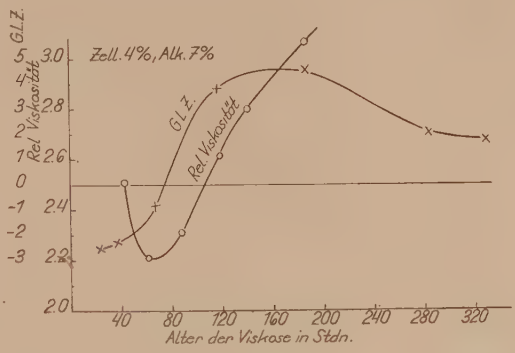


Fig. 8

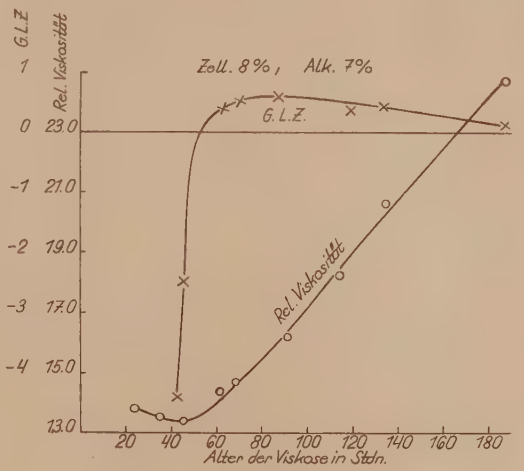


Fig. 9

Diskussion der Ergebnisse.

Wie aus Fig. 1—9 ersichtlich ist, zeigt die G.L.Z. einen typischen, der Viskositätsänderung entsprechenden Kurvenverlauf in Abhängigkeit vom Alter der Viskose. Entsprechend der Zusammensetzung der Viskose verschiebt sich die Viskositätskurve und dementsprechend auch die Grenzflächenladungszahlen-Kurve entweder nach der Seite der jüngeren oder des älteren Alters. Nahe an dem Zeitpunkt, bei dem das Viskositätsminimum der Viskose erreicht ist, tritt im allgemeinen die Umwandlung des Vorzeichens der G.L.Z. von negativ nach positiv ein (vgl. Tabelle II). Der eine der Autoren (Kanamaru) hat früher mit einem anderen Mitarbeiter nachgewiesen[1]), daß die Grenzflächenladung von Celluloseester-Solen (Nitrozellulose und Azetylzellulose) mit steigender Konzentration der Sole gegenüber dem Dispersionsmittel Azeton entweder von der positiven oder der negativen Seite jeweils nach der negativen bzw. der positiven hin, je nach der Art des Esters, umgeladen wird; diese interessante Tatsache ist auf die folgende Weise erklärt worden.

Tabelle II.

Zellulose Proz.		Alkali Proz.	Der Zeitpkt. in Stdn., in dem die Grenzflächenladg entlad. wird (ζ_0)	das Viskositätsminimum d. Viskose erreicht ist ($V_{Min.}$)
Probe A	3	7	28	30
	5	7	35	27
	7	7	30	25
Probe A	2	4	33	22
	2	6	37	28
	2	7	39	30
Probe B	2	7	42	58
	4	7	75	70
	8	7	50	45

Wenn die Konzentration des Sols höher wird als die, bei der die Umladung des Sols stattfindet, wird der die G.L.Z. nach der einen Seite hin erhöhende Effekt, d. h. der Effekt der Orientierung der Dipole der umgebenden Flüssigkeit (hier also der Azetondipole) nach der Oberfläche des Stromes hin stärker; wenn die Konzentration niedriger wird als diese Konzentration, wird der diese Ladung nach der entgegengesetzten Richtung hin erhöhende Effekt stärker, d. h. der Effekt, daß die locker orientierten Dipole der beweglichen Solvatschicht, welche außerhalb der fixierten Schicht nahe bei dem Umladungspunkt eben entstanden ist, durch die relative Bewegung des Stromes gegen die umgebende Flüssigkeit desorientiert werden; wenn die beiden Effekte einander ausgleichen, ist Entladung des Stromes zu erwarten.

Im obigen Falle übt die Konzentration des Sols einen entscheidenden Einfluß aus, d. h. darauf, ob die sich auf der Oberfläche des Stromes orientierenden Dipole des umgebenden Lösungsmittels zur fixierten oder zur beweglichen Schicht gehören, so daß das Vorzeichen der Grenzflächenladung dadurch bestimmt wird; es ist jedoch auch der Fall möglich, daß die Änderung des Solvatationszustandes der dispersen Phase und demzufolge die Umwandlung des Vorzeichens der G.L.Z. des Sols durch den Reifungsvorgang des Sols selbst verursacht wird. Einen derartigen typischen Fall sehen wir beim Reifen der Viskose.

Über das anfängliche Absinken der Viskosität der Viskose sind bis jetzt zwei Theorien bekannt, die einander gegenüberstehen[2]).

Der Grund für dieses Absinken ist nach der einen Theorie darauf zurückzuführen, daß die zu Beginn vorhandenen Häute, Klümpchen, Verunreinigungen oder sonstigen Inhomogenitäten durch die auch nach dem Auflösen des erhaltenen Xanthogenats weitergehende Xanthogenierung („Nachxanthogenierung") in der Lösung dispergiert werden, so daß durch diesen Homogenisierungsprozeß ein Abfall der inneren Reibung herbeigeführt wird.

Nach der anderen Theorie hat die anfängliche Viskositätsverminderung ihre Ursache in der durch die allmähliche Abspaltung der Xanthogenatgruppen herbeigeführten Desolvatisierung der xanthogenartigen Verbindungen; zunächst tritt hierbei nur eine Desolvatation ein, welche von einer Viskositätsminderung begleitet ist, im weiteren Verlaufe hat aber diese Desolvatation die einzelnen haftfähigen polaren Gruppen ihrer Wasserhülle so weit entkleidet, daß die Bildung einer Struktur bereits beginnen kann, so daß die Viskosität wieder ansteigt.

Daraus, daß der Kurvenverlauf, mit dem die G.L.Z. ihre Größe und ihr Vorzeichen in Abhängigkeit vom Alter der Viskose ändert, ganz dem ähnlich ist, welchen diese Zahl in Abhängigkeit von der Konzentration des Sols zeigt, läßt sich mit großer Wahrscheinlichkeit die Vermutung ableiten, daß die Änderung der G.L.Z. der Viskose in Abhängigkeit von ihrem Alter dem Umstand zuzuschreiben ist, daß es zwei einander entgegenwirkende elektrische Effekte gibt; der eine davon wird auf Kosten des anderen mit abnehmendem (bzw. zunehmendem) Hydratationsgrad der dispersen Phase der Viskose bei ihrem Reifen, wie dies bei der Zunahme (bzw. Abnahme) der Konzentration des Sols der Fall war, einseitig zunehmen (bzw. abnehmen), d. h. es handelt sich einerseits um den Effekt der Orientierung der Wasserdipole nach der Oberfläche des Stromes hin, anderseits um den Effekt der durch die relative Bewegung des Stromes gegen das umgebende Lösungsmittel (Wasser) verursachten Desorientierung der locker orientierten Dipole der beweglichen Schicht.

Also stimmen die in Fig. 1—9 dargestellten Ergebnisse der vorliegenden Arbeit besser mit der Mark'schen Desolvatationstheorie überein, nach der im Laufe der Reife von Anfang an nur eine Desolvatation eintritt, welche immer so weit fortschreitet, daß zuletzt die Bildung einer Gelstruktur einsetzt, als mit der Homogenisierungstheorie; nach der letzteren sollte sich nämlich der Solvatationszustand während der Viskosereife nicht einseitig verändern, d. h. der Solvatationsgrad der dispersen Phase (der xanthogenartigen Zelluloseverbindungen) sowie auch der ionogene Charakter derselben sollte erst durch die am Anfang des Reifeprozesses noch weitergehende Xanthogenierung der Zellulose zunehmen und dann in weiterem Verlaufe durch die nun eintretende Desolvatation wieder abnehmen.

Also wird die Rückverwandlung des an und für sich schon zersetzlichen Xanthogenats in Hydratzellulose durch verschiedene im Verlaufe der Reife irreversibel fortschreitende Nebenreaktionen beschleunigt, die die an der Xanthogenierung teilnehmenden Komponenten aus dem Reaktionsbereich entfernen, z. B. die Reaktion $6\,NaOH + 3\,CS_2 \rightarrow 2\,Na_2CS_3 + Na_2CO_3 + 3\,H_2O$, so daß der ionogene Charakter sowie der Hydratationsgrad der dispersen Phase der Viskose immer mehr geschwächt wird.

Wenn man nun den Strom einer ziemlich kon

[2]) Vgl. H. Mark, Physik und Chemie der Zellulose (Berlin 1932), 259.

zentrierten unreifen Viskose, in der die Hydratationskapazität der dispersen Phase so groß ist, daß ihre Hydratation ihren Sättigungsgrad in dieser Konzentration noch nicht erreicht hat, in das sich im elektrischen Feld befindliche Lösungsmittel (Wasser) einfließen läßt, so werden die Wasserdipole in der Umgebung des Stromes durch das letztere von neuem angezogen werden, indem sich die angezogenen Wasserdipole auf der Oberfläche des Stromes orientiert lagern.

Da dabei der Strom der Viskose in Wasser zusammen mit den sich auf der Oberfläche des Stromes orientierenden Wasserdipolen, nämlich mit einem von der Orientierung der Dipole herrührenden Potentialgefälle an der Oberfläche hinabfließen wird, so ist ein elektrokinetischer Effekt (also die Ablenkung des Stromes) nach der einen Richtung zu erwarten.

Mit zunehmendem Reifegrade der Viskose, d. h. also mit verstärktem Dehydratationsgrad und zunehmender Beweglichkeit der Solvatschicht der dispersen Phase verschiebt sich die Grenzfläche (fixierte Schicht/bewegliche Schicht), welche zwischen dem Strom und dem den Strom umgebenden Lösungsmittel (Wasser) befindlich war, immer weiter gegen das Innere des Stromes hin, so daß zuletzt die sich auf der Oberfläche des Stromes orientierenden Wasserdipole, die bei der unreifen Viskose zur fixierten Schicht gehörten, nun zur beweglichen Schicht zugehörig werden. Da derartige locker orientierte Dipole durch die relative Bewegung des Stromes gegen das umgebende Wasser leicht in Unordnung gebracht werden können, so ist im letzteren Falle, wie bei der Verdünnung des Sols zu erwarten, daß die Ablenkung des Stromes nun wegen des gegenüber dem Effekt der Orientierung der Wasserdipole nach der Oberfläche des Stromes hin stärker werdenden Desorientierungseffektes nach der Richtung hin eintritt, die der bei der unreifen Viskose auftretenden Ablenkungsrichtung des Stromes entgegengesetzt ist.

Die G.L.Z., welche, wenn auch kein direktes Maß für die Grenzflächenladung, ihr jedenfalls symbat ist, wird aber, wie in früheren Mitteilungen auseinandergesetzt wurde, wenn sie auch hauptsächlich durch die Grenzflächenladung des Stromes bestimmt wird, ebenfalls durch solche Eigenschaften beeinflußt, die mit der Grenzflächenladung in keinem Zusammenhang stehen, wie z. B. durch den Widerstand des Stromes gegen seine elektrophoretische Bewegung.

So wird der Strom bei stark gealterter Viskose, in der die Strukturbildung schon eingesetzt hat, eine große Elastizität bzw. einen großen Widerstand gegen die elektrophoretische Ablenkung zeigen. Daher ist zu erwarten, daß die scheinbare Grenzflächenladung, welche durch die G.L.Z. ausgedrückt wird, etwas niedriger liegt als die wahre Grenzflächenladung.

Der Grund dafür, daß die G.L.Z. nach langer Alterung, wie Fig. 1—9 zeigen, entgegen der Erwartung, daß sich die immer steigende G.L.Z. mit steigendem Desolvatationsgrad einem Grenzwert nähern müßte, wieder kleiner wird, könnte vielleicht auf diese Weise erklärt werden.

Gemäß der obigen Ableitung kann man nun auch die erhaltenen Ergebnisse erwarten, daß die Grenzflächenladungszahl-Kurve zusammen mit der Viskositätskurve die Tendenz zeigt, mit zunehmender Konzentration der Viskose an Zellulose bzw. abnehmender Konzentration an NaOH sich nach der Seite des kleineren Alterungsgrades zu verschieben (siehe Tabelle II).

Einerseits bewirkt die Konzentrationsverminderung der Viskose an Zellulose die Erhöhung der negativen G.L.Z., soweit diese Verdünnung nicht zu weit geht, da die Verknüpfung der ionogenen Gruppe mit Zellulose sowie die Solvatation der dispersen Phase mit der Konzentrationsabnahme der Zellulose bei gleichbleibender Alkalikonzentration bis zu einem gewissen Grade begünstigt wird, anderseits führt aber die zu weit führende Verdünnung zum Absinken der negativen G.L.Z., da sich, wie in einer früheren Mitteilung erwähnt wurde, die Solvatation der dispersen Phase bei allzu starker Verdünnung dem Sättigungsgrad nähert, bei dem außerhalb der fixierten Schicht die bewegliche Schicht, in der die locker orientierten Dipole beim Hinabfließen des Stromes leicht desorientiert werden, eben entsteht.

Auf diese Weise läßt sich vielleicht eine Begründung für das ausnahmsweise Verhalten der Viskose mit 2- oder 3proz. Zellulosekonzentration erklären, die die Umladung der Grenzflächenladung schon bei relativ kleinerem Alterungsgrade zeigt (siehe Tabelle II).

Gerade wenn Viskose so weit gealtert wird, daß die Hydratation der dispersen Phase ihren Sättigungsgrad erreicht hat und das ganze Dispersionsmittel (Wasser) in der Viskose als Hydrathülle nahezu fixiert worden ist, so daß außerhalb der fixierten Hydratschicht die bewegliche Schicht (d. h. die sich bei den elektrokinetischen Erscheinungen als bewegliche Schicht verhält), eben entsteht, nähert sich die G.L.Z., wie oben auseinandergesetzt wurde, dem Nullwert.

Es ist nun von großem Interesse, daß sich die Grenzflächenladung dem Nullwert in dem Zeitpunkt nähert, in dessen Nähe sich das Viskositäts-

minimum zeigt und die Strukturbildung eben einsetzt. Die Frage, ob dies im allgemeinen eine bei der Gallertbildung eines hydrophilen Sols immer eintretende Erscheinung ist oder nicht, wollen wir später noch ausführlich untersuchen.

Zusammenfassung.

1. Die Grenzflächenladungszahlen der Viskose gegenüber Wasser in Abhängigkeit von ihrem Alter bzw. ihrer Zusammensetzung wurden beachtet.

2. Nahe dem Zeitpunkt, in dem das Viskositätsminimum der Viskose erreicht ist, tritt die Umwandlung des Vorzeichens der G.L.Z. von negativ nach positiv ein; entsprechend der Zusammensetzung der Viskose verschiebt sich die Viskositätskurve und dementsprechend auch die Grenzflächenladungszahlkurve entweder nach der Seite der geringeren oder der stärkeren Alterung.

3. Vom Standpunkt der uns von früher gegebenen Ableitung aus wurde eine plausible Deutung für diese Befunde gegeben.

4. Die erhaltenen Ergebnisse stimmen nach dieser Ableitung besser mit der Mark'schen Theorie über das anfängliche Absinken der Viskosität der Viskose überein, nach der im Laufe der Viskosereife vom Anfang an nur eine Desolvatation der dispersen Phase eintritt, welche so weit fortschreitet, daß zuletzt die Bildung einer Gelstruktur einsetzt, als mit der Homogenisierungstheorie, nach der der anfängliche Abfall der inneren Reibung dadurch herbeigefhhrt wird, daß die zu Beginn vorhandenen Inhomogenitäten durch „Nachxanthogenierung" in der Lösung dispergiert werden.

Aus dem Laboratorium für Zellulosechemie der Technischen Hochschule zu Tokio.

Elekrokinetische Untersuchungen über Naturseide, I.

Die Veränderung des ζ-Potentials während des Entbastens der Seide mit Wasser und ihre Beziehung zu den hygroskopischen bzw. färberischen Eigenschaften der Seide.

Von Tomio Takada und Kisou Kanamaru.

(Eingegangen am 23. November 1938)

In der vorliegenden Arbeit wurden einige Versuche unternommen, die geeignet erscheinen, ein Licht auf den Mechanismus beim Entbasten der Rohseide, sowie auf die Struktur bzw. Eigenschaften der behandelten Seide zu werfen. Zuerst wurde das ζ-Potential einer weißen, mit Wasser gekochten Bombyx-mori-Seide gegenüber Wasser, sowie dessen zeitliche Veränderung gemessen und dann die Sorptionsisotherme der Seide für Wasserdampf in Abhängigkeit von der Kochdauer bestimmt. Es ließ sich erwarten, daß die so erhaltenen Resultate vom Standpunkt der Theorie des einen der Verfasser (Kanamaru) über die Lyophilität der lyophilen Kolloide erklärt werden können.

Experimenteller Teil.

I. Herstellung der Präparate.

Das Untersuchungsmaterial bestand aus japanischer weißer Bombyx-mori-Seide, die mit 100 Teilen destillierten Wassers verschieden lange gekocht, dann mit Leitfähigkeitswasser, nachher mit abs. Alkohol und zuletzt mit Äthyläther gewaschen wurde.

Während der Kochung mit Wasser wurde der Gewichtsverlust der Seide experimentell verfolgt, so daß 8 Präparate mit verschiedenen Entbastungsgraden erhalten wurden, wie die Tabelle I zeigt.

Tabelle I.

Präparat Nr.	Kochdauer in Stdn.	Proz. Entbastungsverlust
1	1	9,13
2	3	17,8
3	6	19,5
4	10	22,2
5	20	24,6
6	30	25,1
9	7 (130°C)	26,6
10	nicht behandelt	0

II. Die Bestimmung der Sorptionsisotherme.

Die absorbierte Feuchtigkeitsmenge bei verschiedenen relativen Wasserdampfdrucken wurde nach dem von einem der Verfasser früher mitgeteilten Verfahren[1]) mit Hilfe der Mc Bain'schen Sorptionswaage bestimmt.

[1]) K. Kanamaru und S. Shimura, J. Soc. Chem. Ind., Japan **35**, 815 (1932).

III. Anordnung zur Bestimmung des ζ-Potentials.

Zur Messung des Strömungspotentials und der spezifischen Leitfähigkeit dient die früher mitgeteilte Anordnung[2]). Fig. 1 zeigt die verwandte Strömungspotential-Zelle.

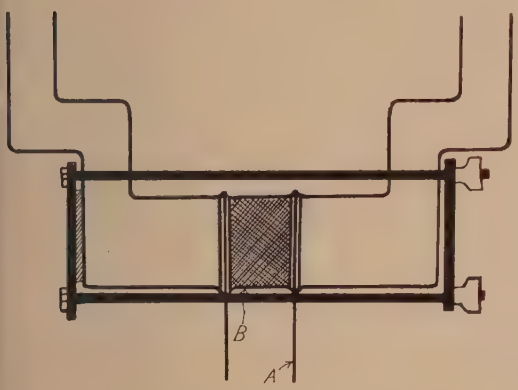


Fig. 1

Zu dieser Messung wurden 1,6 g des Präparats exakt abgewogen und als Diaphragma-Material in die Zelle dicht eingepackt. Die Strömungspotentiale H wurden mindestens 7—8mal bei verschieschiedenen Drucken P gemessen und die durchschnittlichen Ergebnisse des Wertes (H/P) zur Ausrechnung des ζ-Potentials verwendet. Die Errechnung der Werte für das ζ-Potential aus den experimentellen Ergebnissen sei an einigen Beispielen erläutert.

(Präparat Nr. 1, 1 Stunde nach dem Eintauchen, $\varkappa_s = 4{,}671 \cdot 10^{-5}$.)

Druck P (cm Hg)	Strömungspotential H (mV)	H/P (mV/cm Hg)
6,74	12,47	1,850
6,61	12,25	1,853
6,49	12,13	1,869
6,37	11,24	1,765
6,28	11,24	1,790
6,17	11,24	1,822
6,10	11,19	1,823
5,98	10,79	1,804
	Durchschnitt	1,822

$\zeta = (-)\ 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \eta/D \cdot H/P \cdot \varkappa_s = (-)\ 8{,}21$ mV.

[2]) K. Kanamaru, T. Takada und K. Aikawa, Kolloid-Z. **83**, 288 (1938).

(Präparat Nr. 3, 21 Stunden nach dem Eintauchen, $\varkappa_s = 1{,}425 \cdot 10^{-5}$.)

Druck P (cm Hg)	Strömungspotential H (mV)	H/P (mV/cm Hg)
7,08	120,0	16,95
6,94	123,8	17.84
6,81	124,4	18,27
6,69	122,8	18,36
6,59	121,6	18,45
6,76	113,9	16,85
6,65	112,7	16,95
6,56	112,7	17,18
6,47	112,7	17,44
6,36	109,0	17,18
	Durchschnitt	17,54

$\zeta = (-)\ 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \eta/D \cdot H/P \cdot \varkappa_s = (-)\ 24{,}1$ mV.

(Präparat Nr. 5, 20 Stunden nach dem Eintauchen, $\varkappa_s = 11{,}87 \cdot 10^{-6}$.)

Druck P (cm Hg)	Strömungspotential H (mV)	H/P (mV/cm Hg)
5,25	108,6	20,69
5,20	106,0	20,38
5,17	107,8	20,75
5,14	111,0	21,60
5,12	107,0	20,90
5,13	104,2	20,31
5,11	103,0	20,16
5,11	103,6	20,27
5,10	104,4	20,47
5,13	103,2	20,12
	Durchschnitt	(—) 20,57

$\zeta = (-)\ 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \eta/D \cdot H/P \cdot \varkappa_s = (-)\ 23{,}6$ mV.

Druck P (cm Hg)	Strömungspotential H (mV)	H/P (mV/cm Hg)
4,22	584,6	138,5
4,13	571,9	138,5
4,03	557,7	138,4
3,94	548,5	139,2
3,86	537,7	139,3
3,76	522,1	138,9
3,66	499,2	136,4
	Durchschnitt	(—) 138,5

$\zeta = (-)\ 8{,}476 \cdot 10^8 \cdot \eta/D \cdot H/P \cdot \varkappa_s = (-)\ 34{,}0$ mV.

Versuchsergebnisse.

I. Die zeitliche Veränderung des ζ-Potentials.

Die auf die obengenannte Weise an verschiedenen Präparaten erhaltenen Ergebnisse für das ζ-Potential sind in der Tabelle II zusammengestellt und in Fig. 2 und 3 graphisch wiedergegeben.

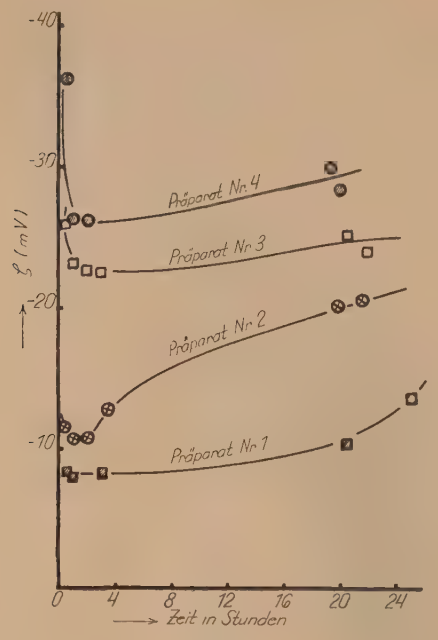


Fig. 2

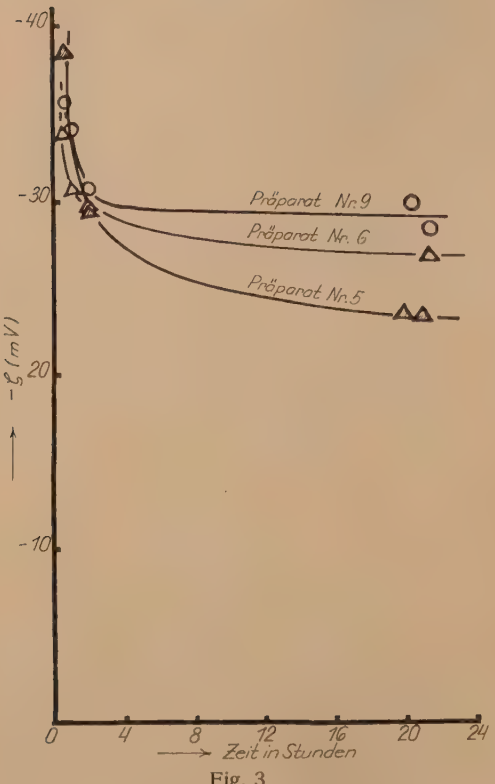


Fig. 3

II. Die absorbierte Feuchtigkeitsmenge der Präparate.

In der Tabelle III sind die Ergebnisse wiedergegeben und in Fig. 4 die Sorptionsisothermen graphisch aufgetragen.

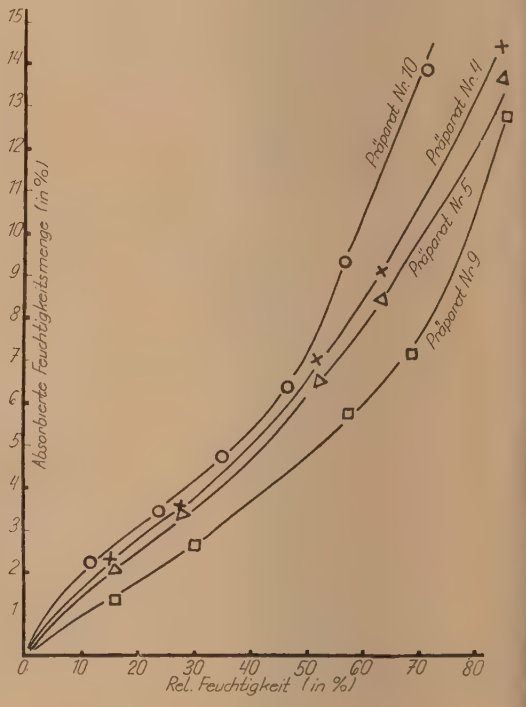


Fig. 4

Diskussion der Ergebnisse.

Wie aus der zeitlichen Veränderung des ζ-Potentials ersichtlich ist (siehe Fig. 2 und 3), kann man die Präparate in zwei Gruppen einteilen, d. h. in solche, deren ζ-Potentiale am Anfang bis zum Erreichen eines Minimums abfallen und dann im weiteren Verlauf der Zeit wieder zunehmen (Präparate Nr. 1, 2, 3, 4 und 10), und solche, deren ζ-Potentiale wie bei Zellulose von Anfang an mit der Zeit lediglich absinken, um sich einem Grenzwerte zu nähern (Präparat Nr. 5, 6 und 9). Bei den zur ersten Gruppe gehörigen Präparaten ist der Grad des Entbastens noch unvollständig.

Man kann daher erwarten, daß für das ζ-Potential einer derartigen Probe das noch zurückbleibende Sericin (Bast) eine große Rolle spielt. Wird eine solche unvollständig oder kaum entbastete Probe, wie z. B. das Präparat Nr. 1, in Wasser eingetaucht, so verläuft die Hydratation zuerst nur an dem die Seidensubstanz

Tabelle II.

Präparat Nr.	Widerstandskapazität	Zeit nach dem Eintauchen der Probe in Stunden	$\varkappa_s$ (mh_0)	H/P (mV/cm Hg)	ζ (mV)
1	1,121	0,5	$3{,}737 \cdot 10^{-5}$	—2,350	— 8,47
		1,0	$4{,}671 \cdot 10^{-5}$	—1,822	— 8,21
		2,0	$4{,}062 \cdot 10^{-5}$	—2,712	—10,6
		3,0	$4{,}199 \cdot 10^{-5}$	—2,099	— 8,51
		20,5	$4{,}520 \cdot 10^{-5}$	—2,426	—10,5
		25,0	$4{,}448 \cdot 10^{-5}$	—3,205	—13,8
2	1,002	0,5	$1{,}565 \cdot 10^{-5}$	— 7,678	—11,6
		1,0	$1{,}496 \cdot 10^{-5}$	— 7,459	—10,8
		2,0	$1{,}519 \cdot 10^{-5}$	— 7,355	—10,8
		3,5	$1{,}700 \cdot 10^{-5}$	— 7,830	—12,8
		20,0	$1{,}700 \cdot 10^{-5}$	—12,33	—20,2
		21,5	$1{,}890 \cdot 10^{-5}$	—11,35	—20,7
3	1,297	0,5	$1{,}054 \cdot 10^{-5}$	—25,61	—26,0
		1,0	$1{,}212 \cdot 10^{-5}$	—19,33	—22,6
		2,0	$1{,}212 \cdot 10^{-5}$	—19,15	—22,4
		3,0	$1{,}235 \cdot 10^{-5}$	—18,81	—22,4
		20,5	$1{,}380 \cdot 10^{-5}$	—18,94	—25,2
		21,0	$1{,}425 \cdot 10^{-5}$	—17,54	—24,1
4	1,3000	0,5	$1{,}130 \cdot 10^{-5}$	—33,32	—36,3
		1,0	$1{,}368 \cdot 10^{-5}$	—19,94	—26,3
		2,0	$1{,}368 \cdot 10^{-5}$	—19,98	—26,4
		19,5	$1{,}512 \cdot 10^{-5}$	—20,85	—30,4
		20,0	$1{,}583 \cdot 10^{-5}$	—18,33	—28,0
5	1,318	0,5	$7{,}086 \cdot 10^{-6}$	—56,27	—38,5
		1,0	$7{,}322 \cdot 10^{-6}$	—39,70	—28,1
		2,0	$8{,}238 \cdot 10^{-6}$	—37,03	—29,4
		3,0	$8{,}614 \cdot 10^{-6}$	—35,50	—29,5
		20,0	$11{,}87 \cdot 10^{-6}$	—20,59	—23,6
		21,0	$11{,}56 \cdot 10^{-6}$	—20,97	—23,4
6	1,318	0,5	$6{,}974 \cdot 10^{-6}$	—50,30	—33,9
		1,0	$7{,}892 \cdot 10^{-6}$	—40,20	—30,6
		2,0	$7{,}618 \cdot 10^{-6}$	—40,29	—29,6
		3,0	$8{,}503 \cdot 10^{-6}$	—40,07	—32,9
		20,5	$9{,}414 \cdot 10^{-6}$	—42,99	—39,1
		21,5	$10{,}22 \cdot 10^{-6}$	—34,56	—34,1
9	1,299	0,5	$2{,}684 \cdot 10^{-6}$	—137,1	—35,5
		1,0	$2{,}547 \cdot 10^{-6}$	—138,5	—34,0
		2,0	$2{,}850 \cdot 10^{-6}$	—111,0	—30,5
		3,0	$2{,}812 \cdot 10^{-6}$	— 99,64	—27,1
		20,5	$3{,}779 \cdot 10^{-6}$	— 83,80	—30,6
		21,5	$3{,}889 \cdot 10^{-6}$	— 74,62	—28,0
10	—	0,5	—	0	0

(Fibroin) umhüllenden Seidenbast (Sericin) und dann schreitet sie weiter, bis das Sericin der äußersten Bastschicht allmählich dispergiert wird und nun die inneren Sericinschichten dem Wasser immer weiter ausgesetzt werden. In dieser Weise wird das Sericin allmählich in Wasser dispergiert und so der Seidenbast entfernt.

Wie früher in unserem Laboratorium gefunden worden ist[3]), ist das ζ-Potential eines lyophilen Kolloides gleich nach dem Eintauchen sehr hoch, nimmt aber mit der Zeit allmählich ab und nähert sich einem Grenzwert. Daraus wurde entsprechend abgeleitet, daß der zeitliche Verlauf der Erniedrigung des ζ-Potentials eines lyophilen Kolloides dem des Hydratationsvorganges symbat ist.

Der Verlauf der zeitlichen Veränderung des ζ-Potentials kann nun auf folgende Weise erklärt werden.

Man hat anzunehmen, daß das ζ-Potential des Sericins gleich nach dem Eintauchen in Wasser sehr hoch ist und mit der Zeit allmählich abfällt, und daß dann, wenn der Hydratationsvorgang des Sericins immer weiter fort-

[3]) K. Kanamaru, Kolloid-Z. **77**, 351 (1936).

Tabelle III.

Präp. Nr.	Dampfspannung in mm	Relative Feuchtigkeit in Proz.	Absorbierte Feuchtigkeitsmenge in Proz.
1	2,85	11,99	2,21
	5,55	23,36	3,37
	8,30	34,94	4,88
	11,20	47,15	6,51
	15,65	65,88	9,88
	19,45	81,87	13,37
2	2,85	11,99	2,13
	5,55	23,36	3,19
	8,30	34,94	4,43
	11,20	47,15	6,02
	15,65	65,88	8,85
	19,45	81,87	13,10
3	3,55	14,94	2,51
	6,40	26,94	3,84
	9,75	41,04	5,74
	12,05	50,72	6,94
	15,05	63,35	8,85
	20,50	86,29	15,19
4	3,55	14,94	2,51
	6,40	26,94	3,84
	9,75	41,04	5,74
	12,05	50,72	6,94
	15,05	63,35	8,85
	20,50	86,29	15,19
5	3,55	14,94	2,21
	6,40	26,94	3,46
	9,73	41,04	5,03
	12,05	50,72	6,60
	15,05	63,35	8,49
	20,50	86,29	13,52
6	3,40	14,31	2,43
	6,40	26,94	4,26
	10,20	42,94	6,20
	13,25	55,78	7,42
	14,85	62,51	8,39
	20,05	84,39	12,90
9	3,50	14,73	1,33
	7,15	30,09	2,54
	9,65	40,62	4,35
	13,55	57,04	5,80
	16,20	68,19	7,13
	20,35	85,16	12,92
10	2,85	11,99	2,13
	5,55	23,36	3,33
	8,30	44,94	4,72
	11,20	47,15	6,29
	15,65	65,88	9,25
	19,45	81,87	13,97

schreitet, die äußerste Sericinschicht allmählich im Wasser dispergiert wird und die nächstinnere Sericinschicht dem Wasser ausgesetzt wird, was sich immer von neuem wiederholt; demzufolge tritt der Hydratationsverlauf des Sericins (die Erniedrigung des ζ-Potentials) und die Entfernung der äußersten Sericinschicht, d. h. der Vorgang, daß die innere Sericinschicht mit Wasser in Kontakt kommt (die Erhöhung des ζ-Potentials), in ihrer Wirkung auf das ζ-Potential miteinander in Wettbewerb, so daß sich bei einem gewissen Zeitpunkt ein Minimum des ζ-Potentials zeigt.

Je vollständiger ein Seidenpräparat entbastet ist, desto schneller wird die Entfernung der Sericinschicht vollendet, desto schneller kommt demzufolge die innere Fibroinschicht mit Wasser in Berührung.

Da mithin anzunehmen ist, daß die ζ-Potential-Zeit-Kurve einer vollständig entbasteten Probe (z. B. Präparat Nr. 10) der des Fibroins entspricht, so kann man aus den erhaltenen Ergebnissen schließen, daß das ζ-Potential des Fibroins gegenüber Leitfähigkeitswasser viel höher als das des Sericins ist.

Auf diese Weise kann man wahrscheinlich erklären, warum die ζ-Potential-Zeit-Kurve einer solchen unvollständig entbasteten Probe ein Minimum hat (siehe Fig. 2) und daß die Kurve, wie Fig. 2 zeigt, mit zunehmendem Entbastungsgrade nach oben verlagert wird.

Die in Fig. 3 dargestellten ζ-Potential-Zeit-Kurven für vollständig entbastete Proben entsprechen der normalen Kurve ohne Minimum, die bei einem lyophilen Kolloid im allgemeinen beobachtet wird. Also sprechen derartige Kurven für eine zeitliche Veränderung des Fibroins. Wie aus Fig. 5 ersichtlich ist, in der die Entbastungsdauer in Stunden in Abhängigkeit von dem ζ-Potential der gekochten Probe gleich nach dem

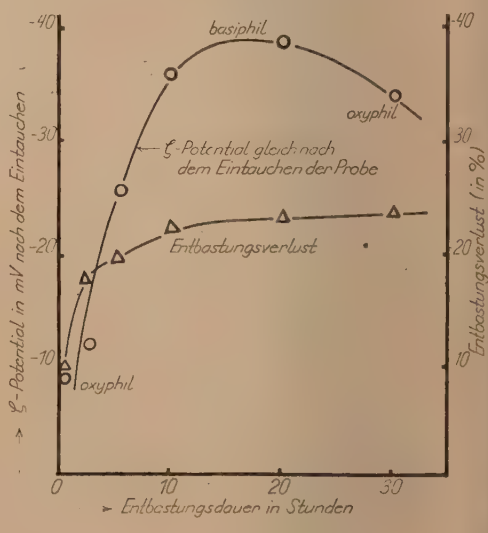


Fig. 5

Eintauchen in Wasser bzw. von dem Entbastungsverlust eingetragen sind, wird der Bastanteil bei 10—15stündiger Kochdauer fast entfernt, aber das ζ-Potential fängt, wenn die Probe noch weiter gekocht wird, an wieder abzusinken, so daß sich dort ein Maximum für das ζ-Potential zeigt. Es muß in diesem Zusammenhang auf die Arbeiten von K. Ohara[4]) hingewiesen werden. K. Ohara hat in einer seiner Mitteilungen festgestellt, daß im Verlauf der Wasser-Entbastung, also mit der Entfernung des „oxyphilen" Sericins, welches zu einem negativ geladenen Farbstoff (z. B. Säurefuchsin) starke Affinität hat, die Eigenschaften des „basiphilen" Fibroins, welches zum positiv geladenen Farbstoff (z. B. Methylgrün) große Affinität zeigt, immer mehr zum Vorschein kommen, und daß bei weiterer Fortsetzung der Kochung das ja schon von Sericin befreite Fibroin teilweise in eine oxyphile Modifikation übergeht. Diese Feststellung von Ohara entspricht genau den von uns erhaltenen Ergebnissen, die in Fig. 5 graphisch dargestellt sind, auf Grund deren anzunehmen ist, daß die Erhöhung bzw. Erniedrigung des ζ-Potentials eine Zunahme der basiphilen bzw. oxyphilen Eigenschaften bedingt.

Die Verschiedenheit der drei Präparate (Nr. 5, 6 und 9) von Fig. 3 in ihrem Kurvenverlauf wird nach der Theorie des einen der Autoren (Kanamaru) der Verschiedenheit ihrer hydrophilen Eigenschaften[5], [6]) zugeschrieben.

Wird also das Verhältnis $(\zeta_0 - \zeta_\infty)/\zeta_0$ für diese drei Präparate berechnet, wobei ζ_0 das ζ-Potential gleich nach dem Eintauchen der Probe in Wasser, ζ_∞ den Grenzwert des ζ-Potentials bedeutet, und diese Werte mit den hygroskopischen Eigenschaften der betreffenden Proben verglichen (vgl. Fig. 4), so erkennt man, wie aus der Tabelle IV ersichtlich ist, sehr deutlich eine Symbasie zwischen diesen Werten und der Quellungstendenz.

Tabelle IV.

Entbastungsdauer in Stunden	$\{(\zeta_0-\zeta_\infty)/\zeta_2\}\cdot 100$	Abs. Feuchtigkeitsmenge bei 70 Proz. relativer Feuchtigk. (%)
0	—	13,60
20	39,1	10,70
30	14,7	9,75
7 (bei 130°)	11,1	7,50

Somit wird dieser Theorie, die bisher hauptsächlich durch die experimentellen Tatsachen, die bei Zellulose und ihren Derivaten erhalten worden waren, gestützt wurde, auch durch die mit tierischen Fasern erhaltenen Ergebnisse wieder eine neue Stütze gegeben.

Zusammenfassung.

1. Die Veränderung des ζ-Potentials einer weißen mit Wasser gekochten Bomyx-mori-Seide gegenüber Wasser, sowie dessen zeitliche Veränderung und die Sorptionsisotherme der Seide für Wasserdampf wurden in Abhängigkeit von der Kochungsdauer bestimmt.

2. Es wurde gefunden, daß die ζ-Potential-Zeit-Kurve einer unvollständig entbasteten Seidenprobe ein Minimum hat, daß diese Kurve mit zunehmendem Entbastungsgrade nach oben verlagert wird und daß die ζ-Potential-Zeit-Kurve einer vollständig entbasteten Probe der normalen Kurve ohne Minimum, die bei einem lyophilen Kolloid im allgemeinen beobachtet wird, entspricht.

3. Es wurde versucht, diese Ergebnisse für das ζ-Potential und ihre Beziehung zu den hygroskopischen und färberischen Eigenschaften der Seide vom Standpunkt der Theorie des einen der Verfasser aus zu erklären.

* * *

Den Herren T. Nakamura und Dr. K. Maeda sind wir für ihre Hilfe bei den Versuchen zu großem Dank verpflichtet. Ebenfalls sprechen wir auch an dieser Stelle Herrn Kubota an der Seidenbau-Hochschule zu Ueda, Japan, der uns die Seidenproben in liebenswürdiger Weise zur Verfügung gestellt hat, unseren Dank aus.

[4]) K. Ohara, Bull. Inst. physic. chem. Res. Tokyo **11**, 941 (1932).

[5]) Siehe Fußnote 3.

[6]) K. Kanamaru und S. Ueno, Kolloid-Z. **79**, 77 (1937); K. Kanamaru, T. Takada und K. Maeda, Kolloid-Z. **84**, 42 (1938).

Aus dem Chem. Institut der Stanford University, California, USA.

Der Einfluß von Silikaten auf die Wirksamkeit verdünnter, wässeriger Waschmittel zur Bildung thermodynamisch stabiler Kolloidlösungen sonst unlöslicher Farbstoffe.[1])

Von James W. McBain und Ts-Ming Woo.

(Eingegangen am 16. Januar 1939)

Im Jahre 1926 hat einer von uns[2]) erstmalig darauf hingewiesen, daß gewisse kolloide Lösungen, wie Seifenlösungen, im selben Sinne thermodynamisch stabil sind wie Zucker- oder Salzlösungen. Die Gleichgewichte in diesen Lösungen sind reversibel, werden von Zeit und Vorgeschichte unabhängig und lasssen sich schließlich durch Konzentration und Temperatur bestimmen. Die Lösungen gehorchen auch der Phasenregel in ihren Gleichgewichten mit anderen Phasen[3]). Mc Bain und Mc Bain[4]) zeigten 1936, daß ein in reinem Wasser unlöslicher Farbstoff sich in einer verdünnten Seifenlösung freiwillig bis zu einem bestimmten Grade auflöst. Eine verdünnte Seifenlösung wird auch einen bestimmten Farbstoffanteil aus einer nichtwässerigen Flüssigkeit, wie z. B. Toluol oder Paraffinöl, extrahieren. Die Extraktion führt zu einem echten reversiblen Gleichgewicht. Wenn man ein reines, nicht wässeriges Lösungsmittel mit einer verdünnten, Farbstoff enthaltenden Seifenlösung in Berührung bringt, so wird ein Anteil des Farbstoffes in das Lösungsmittel übergehen, bis ein neues echtes Gleichgewicht sich eingestellt hat. Wenn aber die Konzentration des Farbstoffes im nichtwässerigen Lösungsmittel erhöht wird, so erhöht sich auch die Verteilung des Farbstoffes zwischen ihm und der wässerigen Schicht.

Mc Bain und Woo[5]) stellten fest, daß der wasserunlösliche Farbstoff Benzol-azo-β-naphthylamin sich in verschiedenen verdünnten wässerigen Lösungen von Seifen und Waschmitteln, wie z. B. Alkylsulfaten, freien Sulfonsäuren, quaternären Ammoniumverbindungen und Nichtelektrolyten usw. entsprechend der empirischen und begrenzten Gleichung

$$F_{aq} = K F_{Tol}^{2/3} \cdot S_{aq}^{2/3}$$

auflöst. F bedeutet die Konzentration des Farbstoffes in der wässerigen bzw. Toluolschicht, S entspricht der Konzentration der Seife oder anderer Schutzkolloide in der wässerigen Schicht. K ist eine Konstante, deren Wert von der Natur der Seife und der des Farbstoffes abhängt. Die Konzentrationen sind in Gramm pro 100 g Wasser oder in Gramm pro 100 ccm Toluol ausgedrückt.

Für 1 g Seife oder Waschmittel ergibt sich daher, daß die Menge gelösten Farbstoffes in den am stärksten verdünnten Lösungen am größten ist.

Für $\frac{n}{10000}$ Laurylsulfonsäure ($C_{12}H_{25}SO_3H$) und für $\frac{n}{10000}$ Türkischrotöl-Lösung bringt die Seife zumindest ihr eigenes Gewicht an Farbstoff in die wässerige Lösung. Hierdurch unterscheidet sich das hier besprochene Phänomen deutlich von dem in konzentrierten Lösungen bekannten Effekt der Hydrotropie[6]). Die Farbstofflösung zeigt im Ultramikroskop eine große Anzahl kolloider Teilchen. Die kolloiden Teilchen nehmen mit zunehmender Seifenkonzentration an Größe ab, während gleichzeitig die gesamte gelöste Farbstoffmenge pro gegebener Menge Seifenlösung zunimmt.

Wir haben ferner festgestellt, daß die Löslichkeit des Farbstoffes in einer Seifenlösung oder die Farbstoffnummer 100 K durch Zusatz anderer Substanzen erhöht oder verringert werden kann. Im vorliegenden Fall sollen lediglich Angaben über den Zusatz verschiedenster Silikate in verschiedenen Konzentrationen angeführt werden.

Die experimentelle Methode und Berechnung der Farbstoffnummer.

Sämtliche Versuche wurden bei 25° C ausgeführt. Jedes Experiment wurde mit derselben Gesamtzusammensetzung zweimal durchgeführt. In einem Fall wurde der Farbstoff erst im Toluol, im andern Fall wurde der Farbstoff erst in der Seifenlösung gelöst. Der Erlenmeyer-Kolben, in welchem sich die beiden Flüssigkeiten befanden, wurde auf einer sich langsam bewegenden Grundplatte montiert. Die Grundplatte saß auf einem

[1]) Übersetzt von E. A. Hauser, Cambridge, Mass. USA.

[2]) J. W. Mc Bain, Kolloid-Z. **40**, 1 (1926).

[3]) J. W. Mc Bain, R. D. Vold und M. J. Vold, J. Amer. chem. Soc. **60**, 1866 (1938).

[4]) J. W. Mc Bain und M. E. L. Mc Bain, J. Amer. chem. Soc. **58**, 2610 (1936).

[5]) J. W. Mc Bain und Ts-Ming Woo, J. Amer. chem. Soc. **60**, 223 (1938); J. physic. Chem. **42**, 1099 (1938).

[6]) C. Neuberg, Biochem. Z. **76**, 107 (1916).

Wellzapfen so auf, daß der Griff der Grundplatte in 10 Sekunden einen kleinen Kegel beschrieb. Dies bedingte, daß die Grundplatte nicht rotierte, sondern sich lediglich schwach neigte, so daß die zwei Lösungen kein Bestreben sich zu mischen oder zu emulgieren hatten. Um dasselbe Gleichgewicht von beiden Seiten zu erreichen, waren zumindest 48 Stunden nötig. Manche Lösungen, die Silikate enthielten, benötigten sogar längere Zeit. Die endgültige Zusammensetzung der wässerigen Phase wurde kolorimetrisch bestimmt, die der Toluolschicht durch Verdampfung zur Trockne und Wägung des Rückstandes. Beispielsweise fanden wir in einer solchen Versuchsreihe mit 1 Proz. Türkischrotöl und 5 Proz. Silikat „S", mit einer Gesamtmenge von 40 mg Farbstoff in 40 g Wasser und 2 ccm Toluol, als Endkonzentration der beiden wässerigen Schichten F_{aq}=0,0286 g und 0,0286 g pro 40 g Wasser. Die endgültige Zusammensetzung der Toluolschichten betrug F_{Tol} = 0,0114 g und 0,0110 g in 2 ccm Toluol. Dasselbe Gleichgewicht wurde also von beiden Seiten erreicht und $0{,}0286 = k\,(0{,}0112)^{2/3} \cdot (1)^{2/3}$. Dementsprechend ergibt sich für die Farbstoffnummer 100 K = 18,4 k = 10,51. Es sei hier bemerkt, daß die Farbstoffnummer von 1 Proz. Türkischrotöl ohne Silikatzusatz 6,1 beträgt.

Die Natriumsilikate sowie auch deren Analyse wurden von der Philadelphia Quarz Company of California Ltd., hergestellt. Die p_H-Bestimmungen führten wir mit der Beckmann'schen Glaselektrode aus und korrigierten den erhaltenen Wert entsprechend dem Einfluß der Natriumionen. Das reine Natriumoleat wurde aus Natrium, Leitfähigkeitswasser und Ölsäure (die von British Drug Houses Ltd. bezogen wurde) nach der Lapworth'schen Methode hergestellt. Das „Natriumoleat", welches in gesondert bezeichneten Versuchen verwendet wurde, war ein Spezialpräparat von Kahlbaum, welches, wie später gefunden wurde, 17 äquivalent-Proz. Ölsäure im Überschuß enthielt. Das Türkischrotöl wurde von der Braun, Knecht, Heimann Company bezogen und von ihnen als 75proz. bezeichnet.

Die Versuchsergebnisse.

Die Farbstoffnummer des 5proz. „Natriumoleates" betrug für sich bei einem p_H von 10,15: 5,54. Wurde aber das p_H durch Zusatz von Alkali auf 12,1 erhöht, so ergab sich die Farbstoffnummer nur zu 5,34.

Acht verschiedene Natriumsilikate wurden für die erste Versuchsreihe angewandt, wobei die Menge an zugesetztem Silikat stets 2 Proz. betrug. Das p_H der Mischung der Seife mit dem Silikat wurde für jeden dieser Versuche auf denselben Wert, nämlich 12,1, durch Zusatz von entweder festem Natriumhydroxyd oder sehr konzentrierten Lösungen desselben korrigiert. Die Resultate sind in Tabelle I zusammengestellt.

Tabelle I. Der Einfluß eines Zusatzes von 2 Proz. verschiedener Silikate auf die Farbstoffnummer einer 5proz. „Natriumoleatlösung" (p_H auf 12,1 eingestellt).

Name des Silikates	Ursprüngliches Verhältnis SiO_2/Na_2O	p_H vor der Korrektur	p_H nach der Korrektur	Farbstoffnummer 100 K
„BW"	1,63	12,10	12,10	5,44
60°	1,87	11,98	12,06	5,44
„U"	2,41	11,61	12,05	5,65
„K"	2,79	11,36	12,08	5,59
„O"	3,15	11,21	12,04	5,44
„N"	3,19	11,15	12,10	5,65
„S"	3,91	11,08	12,08	5,44
			Durchschnitt	5,52

Hierbei ist bemerkenswert, daß dieselbe Farbstoffnummer für ein und dieselbe Endzusammensetzung sowie p_H, unabhängig von der Quelle der Substanzen gefunden werden konnte. Das Silikat wurde bei einigen Versuchen in Form von Pulver oder im granulierten Zustand zugesetzt, während es in anderen Fällen als Lösung zugefügt wurde, die Ergebnisse jedoch waren dieselben.

Tabelle I zeigt, daß die Farbstoffnummer des Natriumoleates oder die Löslichkeit des Farbstoffes in „Natriumoleatlösungen" durch den Zusatz von Silikat erhöht werden kann. Es muß betont werden, daß alle Silikatlösungen für sich eine Farbstoffnummer von 0,0 besitzen und nicht die geringste Menge Farbstoff auflösen. Es stellt sich hiermit die Frage, ob die in Tabelle I beobachtete Erhöhung der Farbstoffnummer über die des reinen Natriumoleates auf den Einfluß des Alkalis oder des p_H oder auf den Einfluß des Silikates selbst zurückzuführen ist. Um dies zu untersuchen, wurden die nachstehenden Farbstoffnummern mit einer 5proz. „Natriumoleat"-lösung von einem p_H von 10,15 bestimmt, zu

welch letzterer Natriumhydroxyd zwecks Erhöhung des p_H ohne Silikat zugefügt wurde.

Tabelle II. Farbstoffnummern, 100 K, einer 5proz. „Natriumoleat"- und Türkischrotöl-Lösung mit und ohne Zusatz von Natriumhydroxyd.

Natrium-Oleat		Türkischrotöl			
p_H	100 K	p_H	100 K	p_H	100 K
10,15	5,54	7,44	6,1	10,48	6,13
10,91	6,22	8,44	6,08	10,60	6,15
11,42	6,16	9,07	6,08	10,95	6,15
12,15	5,34	9,51	6,06	11,40	5,99
12,50	4,98	10,00	6,08		

Aus Tabelle II ist zu entnehmen, daß der Zusatz von Alkali in kleinen Mengen die Farbstoffnummer des Natriumoleates erhöht, daß aber größere Mengen von Alkali die Farbstoffnummer wesentlich unter ihren ursprünglichen Wert erniedrigen. Dies war zu erwarten, da die ersten geringen Mengen an zugesetztem Alkali die Hydrolyse[7]) verringern, während weitere Zusätze von Alkali, ähnlich wie weitere Zusätze von Elektrolyt, wie z. B. Kochsalz, wirken und, wie wir bereits gezeigt haben[8]), gewöhnliche Salze die Farbstoffnummer wesentlich erniedrigen. Wahrscheinlich (siehe weiter unten) besteht ein Optimum bei einem p_H von 10,6—10,7, obwohl das Türkischrotöl nur sehr schwach beeinflußt wird.

Ebenso finden auch Rhodes und Bascom[9]), daß der Wert der Seife als Waschmittel durch den Zusatz einer geringen Menge von Alkali bis zu einem Maximum bei einem p_H von 10,7 erhöht werden kann, daß derselbe aber bei weiterem Zusatz von Alkali wieder erniedrigt wird. Rhodes und Bascom fanden, daß der Zusatz von Natriumkarbonat und dreibasischem Natriumphosphat die Waschkraft der Seife mehr erhöhen als Alkali, daß aber in allen drei Fällen der Maximumeffekt bei einem $p_H = 10,7$ zu finden ist.

Ein p_H von 12,15, welches demjenigen in Tabelle I entspricht, ergibt, falls Alkali allein zugesetzt wurde, eine Farbstoffnummer von 5,34. Dieser Wert ist geringer als alle Werte, die in Tabelle I aufgeführt sind, deren Durchschnitt 5,52 beträgt. Daraus schließen wir, daß die Anwesenheit von Silikat die Farbstoffnummer ein wenig über den Wert erhöht, den sie sonst bei demselben p_H besitzen würde. Dies steht in Übereinstimmung mit allen unseren früheren Versuchen, sofern nicht zu viel Silikat zugesetzt wird.

Um den Einfluß eines großen Zusatzes von SiO_2 festzustellen, wurde das p_H durch Zusatz der nötigen, geringen Mengen von konzentrierter Salzsäure zu jeder Mischung auf seinem Optimalwert von 10,65 gehalten.

Bei Zusatz von Metasilikat verwandelte sich die viskose Lösung sofort in ein festes Gel. Die Gelierung benötigte jedoch 10 Minuten, wenn Silikate vom Typ „BW" und „60°" zugefügt wurden. Auch war das Gel nicht so hart. Der Zusatz der Silikate „U" und „K" bewirkte die Bildung eines ähnlichen Geles über Nacht, während die Silikate „N" und „O" erst nach fünf Tagen gelierten. Die Silikate „N" und „O" ergaben eine Farbstoffnummer der 5proz. „Natriumoleatlösung" mit 2 Proz. SiO_2 von 9,39. Für das Silikat „S" ergab sich die Farbstoffnummer zu 9,56, das heißt, daß die Farbstoffnummer um mehr als die Hälfte erhöht wurde. Aus Tabelle III

Tabelle III. Die Wirkung eines Zusatzes von 2 Proz., 0,5 Proz., 0,2 Proz., 0,1 Proz. SiO_2 in Form von Natriumsilikaten von verschiedener Zusammensetzung zu einer 5proz. „Natriumoleatlösung" auf die Farbstoffnummer, 100 K. (Das sich ergebende p_H wurde nicht geändert.)

Silikat	SiO_2/Na_2O	2 Proz. SiO_2		0,5 Proz. SiO_2		0,2 Proz. SiO_2		0,1 Proz. SiO_2	
		p_H	100 K	p_H	100 K	p_H	100 K	p_H	100 K
„S"	3,91	11,05	6,89*)	10,75	9,07*)	10,25	9,23	10,10	9,56
„N"	3,19	11,15	6,36	10,85	8,50	10,35	9,58	10,20	9,75
„O"	3,15	11,21	6,23	10,82	8,75	10,34	9,58	10,17	9,75
„K"	2,79	11,35	5,94	10,87	8,50	10,49	10,39	10,35	9,94
„U"	2,41	11,56	5,59	11,05	8,24	10,64	10,84*)	10,43	9,94
60°	1,87	11,98	5,49	11,35	5,59	10,77	9,39	10,53	10,10*)
„BW"	1,63	12,12	5,39	11,57	5,49	11,04	8,00	10,68	10,10*)
Meta	0,987	13,15	4,79	12,38	5,07	12,02	5,54	11,54	6,57

*) Höchstwerte.

[7]) J. W. Mc Bain, Third report on Colloid Chemestry, British Association for the Advancement of Science (1920).

[8]) Siehe Fußnote 5.

[9]) F. H. Rhodes und C. H. Bascom, Ind. Engng. Chem. **23**, 778 (1931).

aber ist ersichtlich, daß bei demselben p_H noch höhere Farbstoffnummern erzielt werden, wenn nur ein Zehntel der Kieselsäuremenge verwendet wird.

Tabelle III gibt die Resultate für 5proz. „Natriumoleatlösungen" wieder, zu welchen 2 Proz., 0,5 Proz., 0,2 Proz. und 0,1 Proz. an SiO_2 (nicht Proz. Silikat) in der Form von Natriumsilikaten verschiedensten Verhältnisses von SiO_2 zu Na_2O zugesetzt wurde. Hierbei wurde weder Alkali zugefügt, noch eine Korrektur des p_H vorgenommen. Die Versuche wurden auf den mit den Silikatpräparaten gelieferten exakten Analysen aufgebaut.

Mit Ausnahme von sechs Fällen wurde die Farbstoffnummer des Natriumoleates durch den Zusatz von Natriumsilikat, wie in Tabelle III gezeigt, erhöht. Die Farbstoffnummer nahm ab, wenn zuviel Silikat zugesetzt wurde oder wenn die Lösung zu alkalisch wurde. Deshalb wird dasjenige Silikat, welches das größte Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O besitzt, den geeignetsten Zusatz darstellen. Aber auch hier geht der Effekt durch ein Maximum und ist bei einem Zusatz von 2 Proz. oder 0,5 Proz. SiO_2 viel geringer als bei einem solchen von nur 0,2 Proz. Dies war nicht zu erwarten, da Natriumsilikat selbst keine Farbstoffnummer oder Schutzwirkung besitzt; da Natriumsilikat sehr verschieden von Seife ist, war ferner nicht zu erwarten, daß es sich in die Seifenmizelle einfügt. Natürlich sind die Silikate, deren Verhältnis von SiO_2 zu Na_2O groß ist, besonders ausgeprägt kolloid. In früheren Arbeiten[10]) fanden wir, daß bei Zusatz von Natriummetaphosphat in Konzentrationen nicht über 0,2 Proz. die Farbstoffnummer sich bis zu einem Optimalwert erhöht, welcher aber bei Zufügung eines genügend großen Überschusses wieder zerstört wurde. Zusatz von 1 Proz. Natrium- oder Kaliumkarbonat erhöht ebenfalls die Farbstoffnummer einer Seife. Baker[11]) fand, daß eine Erhöhung der Alkalikonzentration die Emulgierfähigkeit erniedrigt, wohingegen Metasilikat höhere Werte ergab als die gleiche Menge von Alkali allein. In der praktischen Durchführung dürfte sich das Natriummetasilikat als vorteilhafter erweisen, da dessen Alkalinität durch die zu waschenden Materialien teilweise neutralisiert wird.

Hierauf wurde reines Natriumoleat aus Natrium und der genauen äquivalenten Menge von Ölsäure nach der Lapworth'schen Methode hergestellt. Die echte Farbstoffnummer des reinen Natriumoleates, wie auch von reinem Kaliumoleat, ist 6,0. Der Zusatz des Silikates „BW" (in solcher Menge um den Gehalt an SiO_2 auf 0,5 Proz. zu bringen) erniedrigte bei einem p_H von 12,00 die Farbstoffnummer auf 5,44, während ein Zusatz von nur 0,2 Proz. SiO_2 bei einem p_H von 11,42 die Farbstoffnummer auf 7,90 erhöhte.

Sehr ähnliche Resultate wurden nach Zusatz von Silikaten zu einer 1proz. Türkischrotöl-Lösung erzielt. Dies geht aus Tabelle IV hervor. Auch hier bedingt ein Silikatzusatz, wenn nicht zu alkalisch, eine wesentliche Erhöhung der Farbstoffnummer über den ursprünglichen Wert von 6,1 ohne Silikatzusatz.

Schließlich geben wir einige Werte für Farbstoffnummern von synthetischen marktgängigen Waschmitteln, welche nicht in unseren früheren Arbeiten veröffentlicht wurden. Diese Werte sind in Tabelle V gesammelt und sollten mit den in Tabellen II—VII veröffentlichten Daten früherer Publikationen[12]) verglichen werden.

Tabelle IV. Die Wirkung eines Zusatzes von 2 Proz., 0,5 Proz., 0,2 Proz., 0,1 Proz. SiO_2 in Form von Natriumsilikaten verschiedener Zusammensetzung zu einer 1proz. Türkischrotöl-Lösung auf die Farbstoffnummer.
(Die hierbei erhaltenen p_H-Werte sind nicht geändert.)

Silikat	SiO_2/Na_2O	2 Proz. SiO_2		0,5 Proz. SiO_2		0,2 Proz. SiO_2		0,1 Proz. SiO_2	
		p_H	100 K	p_H	100 K	p_H	100 K	p_H	100 K
„S"	3,91	10,36	8,86	10,18	6,20	9,78	6,10	9,35	6,08
„N"	3,19	10,49	9,93	10,27	7,67	9,97	6,48	9,58	6,10
„O"	3,15	10,51	9,98	10,29	7,67	9,99	6,48	9,58	6,10
„K"	2,79	10,67	10,39*)	10,36	8,32	10,09	6,57	9,71	6,13
„U"	2,41	10,91	8,54	10,53	8,54*)	10,18	6,65	9,91	6,15
60°	1,87	11,14	6,08	10,89	6,93	10,37	6,76	10,06	6,17
„BW"	1,63	11,30	6,01	11,09	6,13	10,68	6,87*)	10,23	6,43
Meta	0,987	11,83	5,25	11,41	5,96	11,12	6,08	10,96	6,53*)

[10]) Siehe Fußnote 5.
[11]) C. L. Baker, Ind. Engng. Chem. **23**, 1027 (1931).
[12]) Siehe Fußnote 5.
*) Höchstwerte.

Tabelle V.
Farbstoffnummer 100 K, verschiedener synthetischer marktgängiger Waschmittel.

Waschmittel	100 K		
	von 1 Proz.	von 5 Proz.	Durchschnitt
Ein Tritonprodukt	2,29	2,07	2,18
Ein anderes Tritonprodukt	2,09	2,04	2,07
Ein anderes Tritonprodukt	2,55	2,42	2,48
Ein anderes Tritonprodukt*)	2,08	2,04	2,06
Ein anderes Tritonprodukt**)	1,27	1,22	1,25
Sulfoniertes Amylamin	1,83	1,90	1,87
Substituiertes aromatisches Natriumsulfonat	4,69	5,09	4,89
Ein anderes aromatisches substituiertes Natriumsulfonat	3,88	3,71	3,79

*) Pulver. **) Enthält Alkohol.

Zusammenfassung.

Es wurde gezeigt, daß nicht nur einige kolloide Lösungen thermodynamisch ebenso stabil sind wie echte Lösungen, sondern daß sie die Eigenschaft besitzen, in Wasser unlöslichen Farbstoff in einem bestimmten Ausmaße aufzulösen oder ihn aus einer Lösung eines nichtwässerigen Lösungsmittels zu extrahieren. Dieser Vorgang führt zu einem echten, reversiblen Gleichgewicht, welches von beiden Seiten erreicht werden kann und von der Vorbehandlung oder Vorgeschichte des Systems unabhängig ist.

Farbstoffnummern wurden gemessen und zeigen, daß Seifen und ähnliche Substanzen, ebenso wie synthetische Waschmittel und selbst nichtelektrolytische Waschmittel die Eigenschaft besitzen, wasserunlöslichen Farbstoff in verdünnter Lösung aufzulösen.

Der Zusatz von Natriumsilikat zu einer Seifenlösung oder einer Lösung von Türkischrotöl erhöht wesentlich deren Lösungs- oder Schutzfähigkeit, sofern nicht die Alkalität zu sehr erhöht wird oder zuviel Silikat hinzugefügt wird. Der optimale Wert für das p_H beträgt 10,6—10,7.

Wissenschaftliche und technische Sammelreferate

Aus dem Kaiser-Wilhelm-Institut für Metallforschung, Stuttgart.

Neue Fragestellungen und Ergebnisse der Metallkunde.

Von Albert Kochendörfer. (Eingegangen am 14. Januar 1939)

Inhaltsangabe: Nichtgleichgewichts- und Gleichgewichtszustände — Grundlagen der Kinetik — Die Mosaikstruktur der Kristalle — Ausscheidungen in übersättigten Mischkristallen (vergütbare Legierungen) — Plastizität der Kristalle — Gitterumwandlungen reiner Metalle (Allotrope Umwandlungen) — Gitterumwandlungen in Mischkristallen (Stahlhärtung).

Das vorliegende Referat, das auf eine Anregung von Herrn Dr. R. E. Liesegang zurückgeht, soll dem Kolloidchemiker einen Einblick geben in ein Gebiet, das methodisch mit der Kolloidchemie viel Gemeinsames besitzt. Letztere stellt das erste Beispiel eines chemischen Arbeitsgebietes dar, für das nicht nur die chemischen Formeln der Reaktionsteilnehmer, sondern auch ihr Aufbau zu überatomaren bzw. übermolekularen Einheiten von maßgebender Bedeutung sind. Der von der Kolloidchemie einzuschlagende Weg ist so verschieden von dem Weg der „klassischen Chemie", daß die kolloidchemische Denk- und Arbeitsweise auch auf vielen anderen Gebieten der naturwissenschaftlichen Forschung neue Anregungen gegeben hat.

Die Untersuchung der kolloiden Metallsysteme gehört im allgemeinen in das Aufgabengebiet der Kolloidchemie, nur in einigen Fällen, die von F. Sauerwald im Zusammenhang mit anderen Darstellungen behandelt wurden (1)[1]), sind sie auch für die Metallkunde von Bedeutung. Deren eigentliche Aufgabe ist es, den festen, in großen Bereichen zusammenhängenden Zustand der Metalle und ihrer Legierungen, in dem sie als technische Werkstoffe verwendet werden können, zu untersuchen. Auch hier ist neben der chemischen Struktur der innere Aufbau, das sogenannte Gefüge, d. i. der Inbegriff von Kristallitgröße, Texturen und Gitterstörungen, von großer insbesondere auch technischer Wichtigkeit.

Mit dem Gefüge erfassen wir nur eine Seite der metallischen Zustände, und zwar die Besonderheiten, welche ihnen durch die Eigenschaften fest und kristallin aufgeprägt werden. Wir umfassen damit gleichzeitig aber auch den ganzen Rahmen, innerhalb dessen

[1]) Die eingeklammerten Zahlen beziehen sich auf das Literaturverzeichnis am Schluß.

wir die durch die chemischen metallischen Eigenschaften vorgeschriebenen Reaktionen bzw. Endzustände abändern können.

Die klassische Metallkunde hat ihren Blickpunkt hauptsächlich auf die Eigenschaft metallisch gerichtet und mit der Aufstellung von Zustandsdiagrammen die Grundlagen der heutigen Metalltechnik geschaffen. Allmählich ist das Gefüge, mit dessen Hilfe viele Vorgänge, die in den Zustandsdiagrammen nicht zum Ausdruck kommen, erklärt und zur Gütesteigerung ausgenützt werden können, ebenso wichtig geworden.

Die Probleme, die in obigem Sinne durch den Begriff metallisch bestimmt sind, z. B. das Wesen der metallischen Bindung, die Erklärung der Kristallstrukturen und weiter der physikalischen Eigenschaften der Metalle aus den Bindungskräften, konnten erst mit Hilfe der Wellenmechanik angegriffen und in einfachen Fällen auch gelöst werden (17). Die rechnerischen Schwierigkeiten sind aber so groß, daß eine umfassende Behandlung dieser Fragen bisher nicht möglich war. Sie werden in einem kürzlich erschienenen Buch von U. Dehlinger (2), das einen ausgezeichneten Einblick in die chemisch-physikalische Behandlung metallkundlicher Probleme ergibt, durch vergleichende Betrachtungen der Kristallstrukturen und Kristalleigenschaften an Hand des periodischen Systems untersucht. Es ergeben sich dabei übergeordnete Gesichtspunkte, mit denen die vielfältigen Erscheinungen einheitlich gedeutet werden können. Eine Betrachtung dieser Ergebnisse an dieser Stelle würde jedoch zu weit führen.

Wir beschränken uns auf die Probleme, bei denen das Gefüge eine Rolle spielt. Diese können rein thermodynamisch behandelt werden, ohne daß man auf die recht schwierigen Fragen, warum sich im Einzelfalle dieses oder jenes Gefüge ausbildet, einzugehen braucht. Der Plan jedes Abschnittes ist derselbe. Erst werden die möglichen Gleichgewichtszustände eines Systems beschrieben und dann untersucht, unter welchen für den festen und kristallinen Zustand der Metalle kennzeichnenden und unter dem Begriff Gefüge zusammengefaßten Bedingungen sich die experimentell beobachteten Verhältnisse ergeben. Überall wurde möglichste Einfachheit und Anschaulichkeit angestrebt, und wo es ging, bekannte Beispiele aus der allgemeinen oder der Kolloidchemie zum Vergleich herangezogen.

Ich möchte nicht versäumen, an dieser Stelle Herrn Dr. R. E. Liesegang für wertvolle Anregungen zu danken. Ebenso danke ich Herrn Professor Dr. U. Dehlinger, der mir mit seinem Rat gerne behilflich war und aus dessen Buch ich eine Fülle von Anregungen schöpfen konnte.

1. Nichtgleichgewichts- und Gleichgewichtszustände.

Ähnlich wie die Kolloide altern, so ändern auch viele metallische Systeme im Laufe der Zeit mehr oder weniger ihre Eigenschaften. Solche Tatsachen zeigen eindringlich, daß sich diese Systeme nicht im thermodynamischen Gleichgewichtszustand befinden, denn dies ist ja der Zustand, der sich überhaupt nicht mehr mit der Zeit ändert und dem jedes System mehr oder weniger rasch zustrebt. Behalten die Zwischenzustände, die dabei durchlaufen werden, dem Verwendungszweck entsprechend, genügend lange ihre Eigenschaften, so können sie oft praktisch viel bedeutsamer sein als der Gleichgewichtszustand, der häufig gar nicht erwünscht ist. In der Metalltechnik ist es, ebenso wie in der Kolloidchemie, in manchen Fällen die Hauptaufgabe, die Bedingungen zu schaffen, unter denen Nichtgleichgewichtszustände hinreichend lange stabilisiert werden können. Dabei spielen oft kleine, nicht immer beachtete Unterschiede des Gefüges oder von Beimengungen eine große Rolle, so daß eine genaue Bestimmung der Ausgangsstoffe und ihrer Behandlung unerläßlich ist, wenn wiederholbare und vergleichbare Ergebnisse erhalten werden sollen.

Was die Thermodynamik über Gleichgewichtszustände zu sagen hat, ist in der Hauptsache in der Phasenregel enthalten, die angibt, wieviel Phasen unter gegebenen Bedingungen höchstens nebeneinander im Gleichgewicht bestehen können. Mit ihrer Hilfe wurden, besonders von G. Tammann und Mitarbeitern, allmählich die große Zahl der heute ermittelten Zustandsdiagramme, in denen bekanntlich die Temperaturwerte der Phasengrenzen als Funktion der Konzentration der Komponenten aufgetragen werden, aufgestellt.

Das Massenwirkungsgesetz und seine Folgerungen sind auf die Gleichgewichtszustände metallischer Systeme, in denen meist große Konzentrationen vorhanden sind, nur selten anwendbar, da es nur für solche Verdünnungen gilt, bei denen die gelösten Atome bzw. Moleküle wesentlich unabhängig voneinander sind.

Für thermodynamische Berechnungen kondensierter Systeme wird gewöhnlich die freie Energie $F = U - TS$ (U Energieinhalt, S Entropie des Systems, T absolute Temperatur) benützt[2]), die nach dem zweiten Hauptsatz für den Gleichgewichtszustand bei einer bestimmten Temperatur kleiner sein muß, als für alle bei dieser Temperatur denkbaren benachbarten Zustände. Wir werden von dieser Minimumsbedingung einigemal Gebrauch machen.

2. Grundlagen der Kinetik.

Die Zustandsdiagramme sagen nichts darüber aus, in welcher Weise sich aus einem gegebenen Anfangszustand (z. B. Metallschmelze) der Gleichgewichtszustand bei der Endtemperatur (z. B. fester Zustand bei Zimmertemperatur) einstellt, dem nach dem zweiten Hauptsatz jedes sich selbst überlassene System zustrebt. Dies kann mehr oder weniger rasch und je nach den besonderen Bedingungen (z. B. langsame oder rasche Abkühlung) über verschiedene, u. U. praktisch stabile Zwischenzustände geschehen. Diese Fragen behandelt die Reaktionskinetik. Für die Reaktionen im festen Zustand ist kennzeichnend, daß der Gleichgewichtszustand meist nicht ganz erreicht wird, oft befindet man sich sogar weit entfernt davon. Daher ist es zweckmäßig, die Berechnung der Gleichgewichtszustände vor die Kinetik zu stellen, um von diesen aus die wirklichen Zustände beurteilen zu können.

Bei chemischen Reaktionen im gasförmigen oder flüssigen Zustand ist der Elementarvorgang der Zusammenstoß zweier oder mehrerer Atome bzw. Moleküle, die dabei in Reaktion miteinander treten. Bei den Zustandsänderungen im festen Zustand, die

[2]) Die freie Energie wird bei Zustandsänderungen benützt, bei denen keine merklichen Volumänderungen auftreten, wie es bei kondensierten Systemen stets der Fall ist. Sind gasförmige Komponenten vorhanden, so muß man an Stelle der freien Energie das chemische Potential verwenden, wenn man, wie üblicherweise, Temperatur und Druck vorgibt.

wir hier untersuchen, tritt an diese Stelle der Platzwechsel der Atome im Kristallgitter. Die Atome eines Kristalls sind an eine Gleichgewichtslage gebunden, um welche sie Wärmeschwingungen ausführen. Nach der thermodynamischen Statistik gibt es bei jeder Temperatur mehr oder weniger viele Atome, deren Schwingungen bedeutend größer sind als der Mittelwert im ganzen Kristall. Aus diesem Grunde ist es immer möglich, daß die Schwingungsenergie eines Atoms größer wird als die Energie, mit der es an seine Gleichgewichtslage gebunden ist. Dann reißt die Bindung ab, und das Atom bewegt sich solange durch das Gitter, bis es an einer freien Stelle wieder neu gebunden wird. Diesen Vorgang bezeichnen wir als Sprung eines Atoms und die Energie, die dazu erforderlich ist, als Schwellenenergie. Oft wird letztere auch Aktivitätswärme genannt.

Die Kinetik untersucht, in welche Zustände die Sprünge der Atome unter bestimmten Bedingungen ein System mit gegebenem Anfangszustand überführen.

Bei der Entfernung eines Atoms von seinem Gitterplatz ändert sich die freie Energie um einen bestimmten Betrag ΔF. Weiterhin entstehen dabei Gitterverzerrungen mit der Energie V, dadurch, daß die Nachbaratome etwas verschoben werden müssen. Die Schwellenenergie ist somit gleich der Summe $\Delta F + V$. Durch Wahrscheinlichkeitsbetrachtungen kann die Zahl der Atomsprünge in der Zeiteinheit berechnet werden und daraus die Änderungen der Konzentration α. Man erhält eine Gleichung, die ähnlich der Fick'schen Diffusionsgleichung in der Form

$$\frac{d\alpha}{dt} = D' \frac{d^2\alpha}{dx^2}$$

geschrieben werden kann (2). Während aber in dem gewöhnlichen Diffusionskoeffizienten D nur rein kinetische Größen enthalten sind, tritt in D' noch ein thermodynamisches Glied auf, das die Änderung der freien Energie enthält und für sogenannte nichtideale Mischungen mit positiver oder negativer Mischungswärme, wie es die meisten Metallegierungen sind, stets von Null verschieden ist. Nur für rein osmotische, sogenannte ideale Mischungen ohne Mischungswärme (z. B. ideale Gase) verschwindet dieses Glied, und die erweiterte Diffusionsgleichung geht in die gewöhnliche Diffusionsgleichung über.

Solange $D' > 0$ ist, haben wir es mit einfachen Diffusionsvorgängen zu tun, nur daß an Stelle von D der „effektive" Diffusionskoeffizient D' tritt. Besondere Bedeutung gewinnt obige Gleichung dann, wenn $D' \leq 0$ wird. Die dabei eintretenden Vorgänge werden in Abschnitt 4 behandelt.

3. Die Mosaikstruktur der Kristalle.

Die Metalle erstarren bekanntlich kristallin, d. h. sie bilden im festen Zustand ein Kristallgitter. Die alte Hypothese, daß die äußeren geometrischen Formen frei gewachsener Kristalle auf einen inneren regelmäßigen Aufbau der Atome zurückzuführen seien, wurde mit Hilfe der Röntgenstrahlen bestätigt. Die Röntgeninterferenzen sind der Ausdruck dafür, daß sich im Kristall eine kleinste Einheit, die Grundzelle, periodisch wiederholt. Dabei ist auf einen Punkt hinzuweisen, der nicht immer beachtet wird, für unsere Betrachtungen aber außerordentlich wichtig ist. Aus der Lage der Interferenzen allein kann nicht entschieden werden, ob das ganze Gitter streng periodisch ohne Störungen (von den Wärmeschwingungen der Atome sehen wir ab) aufgebaut ist (ideales Gitter), oder ob die idealen Bereiche nur eine bestimmte Größe besitzen, denn für das Zustandekommen der Röntgeninterferenzen genügt es schon, wenn sich die Grundzelle nur über verhältnismäßig wenige (etwa zehn) Atomabstände ohne wesentliche Störungen periodisch wiederholt. Die Gesamtintensität der Interferenzen dagegen hängt stark von dem mehr oder weniger vollkommenen Bau eines Kristalles ab, und ihre Messungen ergeben, daß die wirklichen Kristalle eine sogenannte Mosaikstruktur besitzen, d. h. trotz ihres äußerlich einheitlichen Baues in Blöcke aufgeteilt sind, die etwas gegeneinander verschoben und verdreht sind (20). Die Mosaikgröße ergibt sich um so größer, je vorsichtiger die Kristalle hergestellt werden. Die bisher festgestellten Werte liegen zwischen 10^{-5} cm für weniger gute Kristalle und 10^{-1} cm für ausgewählte Schmelzflußkristalle (gemessen an Steinsalz). Bei Metallen, die nach einer Bearbeitung rekristallisiert wurden, ist die Mosaikgröße wesentlich kleiner als für nur gegossene Metalle, unabhängig davon, ob es sich um Einkristalle (Abschnitt 5) oder vielkristallines Material handelt (23).

Die Mosaikstruktur hat besonders bei der Untersuchung der plastischen Eigenschaften und dann auch des Ausscheidungsverlaufes in übersättigten Mischkristallen (vergütbare Legierungen) Bedeutung gewonnen. Dabei wurden auch neben dieser, experimentell allein mit Sicherheit festgestellten Mosaikstruktur, andere hypothetische „Realstrukturen" angenommen, die aber teilweise theoretische Unzulänglichkeiten aufweisen bzw. experimentelle Erfahrungen, die allmählich gewonnen wurden, nicht berücksichtigt haben (19). Dagegen zeigte sich in allen bisher bekannten Fällen, daß die Mosaikstruktur verschieden ausgebildet ist, wenn auch die oben genannten Eigenschaften Unterschiede zeigen. Die wechselseitigen Beziehungen konnten auch qualitativ geklärt werden (2, 25), so daß es nach den heutigen Erfahrungen für diese Zwecke nicht notwendig ist, neben der Mosaikstruktur andere Realstrukturen anzunehmen. Es können wohl noch andere Störungen des streng regelmäßigen Kristallaufbaus vorhanden sein, die sich nicht röntgenographisch nachweisen lassen, aber auch für die von uns behandelten Probleme nicht wesentlich sein dürften.

Über die Natur der Mosaikgrenzen ist noch wenig bekannt, insbesondere sind auch die Stabilitätsverhältnisse noch nicht geklärt; doch sind für uns genauere Vorstellungen hierüber nicht erforderlich. Sie dürften jedoch für eine Behandlung der Rekristallisation wichtig werden. Da sich die Mosaikstruktur bei verschiedener Behandlung desselben Materials verschieden ausbildet, so kann sie nicht im thermodynamischen Gleichgewicht sein. Nach den bisherigen Erfahrungen ist sie unterhalb der Rekristallisationstemperatur praktisch stabil.

4. Ausscheidung in übersättigten Mischkristallen. (Vergütbare Legierungen.)

Die Entwicklung der Leichtmetallegierungen, die im Rahmen der Ausnützung einheimischer Rohstoffe so wichtig geworden sind, führte zuerst auf die Erscheinungen der Aushärtung oder Ausscheidung. Heute weiß man, daß diese Vorgänge bei allen Legierungen auftreten, bei denen die Konzentration längs der Phasengrenzen mit steigender Temperatur abnimmt. Fig. 1 zeigt die bei binären Legierungen häufig

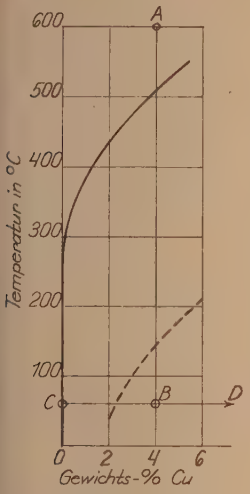


Fig. 1.
Grenzlinie des zweiphasigen Gebietes von Al—Cu auf der Al-Seite nach (9). Längs der gestrichelten Linie, die auf Grund des Verlaufs der Kalt- und Warmaushärtung bei Al—Cu geschätzt wurde, ist der effektive Diffusionskoeffizient D' Null, bei höheren Temperaturen positiv (bis zur Gleichgewichtslinie Warmaushärtungsgebiet), bei tieferen Temperaturen negativ (Kaltaushärtungsgebiet).

auftretende Form der Grenzlinie am Beispiel von Al—Cu (mit 4 Proz. Cu und noch geringen weiteren Zusätzen als Duraluminium bezeichnet). Schreckt man einen Kristall von einem Punkt A über der Grenzlinie unter die Grenzlinie, etwa nach B ab, so werden alle zwischen A und B liegenden Zustandsänderungen unterdrückt, und der Mischkristall befindet sich bei B nicht mehr im Gleichgewicht, in dem die Phasen C und D nebeneinander bestehen. D liegt für die verschiedenen Legierungen bei ganz verschiedenen Konzentrationen und wurde daher in Fig. 1 nicht eingezeichnet.

Der übersättigte Mischkristall strebt nun dem Gleichgewicht zu. Dieses bildet sich jedoch je nach den Umständen praktisch nicht, oder über verschiedene Zwischenzustände aus, so daß wir experimentell ein vielfältiges Bild erhalten (21), dessen Grundzüge wir zunächst kurz beschreiben.

Schrecken wir den Mischkristall genügend tief ab (bei Al—Cu Zimmertemperatur) und lassen die Probe bei dieser Temperatur liegen, so beobachten wir (u. U. nach einer gewissen Wartezeit) eine Härtezunahme. Lassen wir die Probe unmittelbar nach dem Abschrecken bei höherer Temperatur an (bei Al—Cu über 100° C), so nimmt die Härte in etwa derselben Weise zu. Röntgenographische Untersuchungen zeigen, daß im ersten Fall die Gitterkonstante des Mischkristalls unverändert bleibt, so daß die gelösten Atome (Cu) das Gitter des Lösungsstoffes (Al) nicht verlassen haben, denn die Gitterkonstante eines Mischkristalles ändert sich stets, wenn auch die Konzentration sich ändert. Im zweiten Fall dagegen hat eine Entmischung stattgefunden, bei Al—Cu z. B. sind Cu-Atome aus dem ursprünglichen Gitterverband ausgetreten, und der Cu-ärmere Mischkristall als eine Phase besteht neben der ausgeschiedenen Cu-reichen Phase, deren Zusammensetzung durch die rechte Grenzlinie im Zustandsdiagramm von Fig. 1 bestimmt wird. Da die Erscheinungen zuerst an Al—Cu untersucht wurden, wo die zwei Gebiete bei Zimmertemperatur bzw. über 100° C liegen, und man allgemein bei diesen Temperaturen von Kaltbearbeitung bzw. Warmbearbeitung spricht, so haben sich die Bezeichnungen Kaltaushärtung bzw. Warmaushärtung eingebürgert und werden auch dann angewandt, wenn die Temperaturgebiete höher oder tiefer liegen als bei Al—Cu. Wesentlich ist noch, daß bei einem kaltausgehärteten Material, das im Warmaushärtungsgebiet angelassen wird, die ursprüngliche Härtesteigerung zuerst zurückgeht, ehe die Härtesteigerung der Warmaushärtung beginnt. Die Warmaushärtung selbst kann an einzelnen Stellen des Kristalls, vorzugsweise an den Korngrenzen, beginnen und von da aus fortschreitend allmählich den ganzen Kristall erfassen oder auch im ganzen Kristall gleichmäßig einsetzen. Im ersten Fall haben in den Ausscheidungsgebieten die beiden Phasen bereits ihre Gleichgewichtskonzentrationen angenommen. Diese Stellen sind unedler als die noch nicht erfaßten Gebiete und werden beim Ätzen stärker angegriffen, so daß sie im Schliffbild als schwarze Zonen erscheinen (Fig. 2). Im zweiten Fall dagegen sind alle Stellen des Kristalls gleich edel, so daß die angeätzten Flächen hell bleiben (Fig. 3). Man bezeichnet daher die beiden Arten der Warmaushärtung als mikroskopisch homogene bzw. unhomogene Ausscheidung.

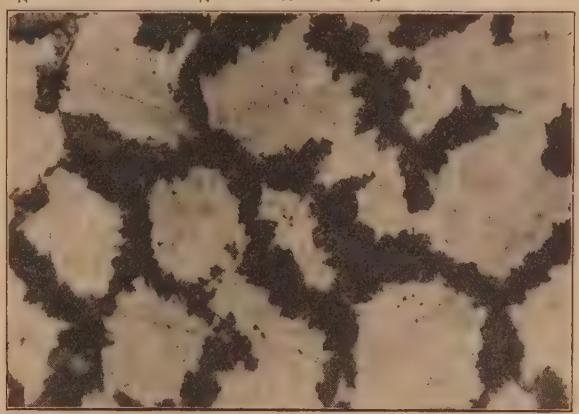


Fig. 2. Mikroskopisch inhomogene Ausscheidung bei einer Kupfer—Beryllium-Legierung (nach H. Bumm).

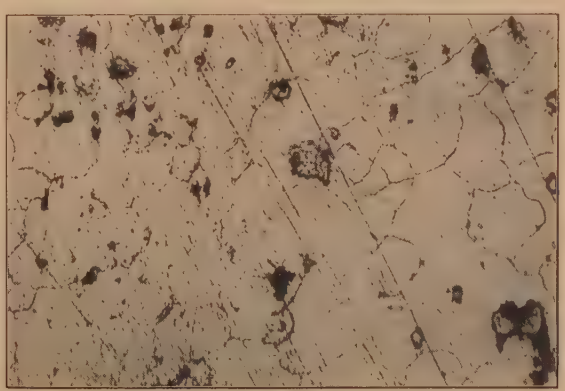


Fig. 3. Ausscheidung bei Duraluminium (nach H. Lay). In den hellen Teilen ist die Ausscheidung mikroskopisch homogen. In den schmalen dunklen Zonen längs der Korngrenzen hat gleichzeitig mikroskopisch inhomogene Ausscheidung stattgefunden. Die größeren dunklen Bereiche rühren von Verunreinigungen her.

Während man so durch Anwendung aller zur Verfügung stehenden experimentellen Hilfsmittel (Mikroskop, Röntgenstrahlen, Festigkeits-, Widerstands-, magnetische Messungen) allmählich ein eindeutiges und umfassendes Bild der Ausscheidungsvorgänge gewonnen hat (21), befinden sich die Untersuchungen über die Ursachen dieser Vorgänge noch ganz in den Anfängen. Als erste haben R. Becker (22) und U. Dehlinger (2) den Versuch gemacht, diese Fragen thermodynamisch zu behandeln. Ihre Ergebnisse vermögen die wichtigen experimentellen Ergebnisse qualitativ zu erklären. Zwei Grundfragen waren dabei zu lösen:

1. Welches ist die treibende chemische Kraft, welche die Entmischung herbeiführt?

2. Wodurch sind die Stellen, an denen die Ausscheidung beginnt, ausgezeichnet?

Die Antwort auf die erste Frage liefert die erweiterte Diffusionsgleichung, deren Ableitung wir in Abschnitt 2 besprochen haben. Es ergibt sich, daß der effektive Diffusionskoeffizient D', der bei normaler Diffusion positiv ist, auf einer in Fig. 1 gestrichelt gezeichneten Kurve Null wird und unterhalb dieser Kurve negativ. Dies besagt, daß in diesem Gebiet, in dem sich der abgeschreckte Mischkristall befindet, kleine Konzentrationsdifferenzen, die infolge der statistischen Schwankungen stets vorhanden sind, vergrößert werden und zu „Komplexen" bestimmter Größe anwachsen. Im Kristall wechselt dann die Konzentration unregelmäßig, aber stetig. Im einzelnen ergibt eine solche Komplexbildung alle experimentell beobachteten Eigenschaften der Kaltaushärtung. Bei der Warmaushärtung zeigen verschiedene Versuche (23), daß ein enger Zusammenhang zwischen der in Abschnitt 3 beschriebenen Mosaikstruktur und der Art sowie dem zeitlichen Verlauf der Ausscheidung besteht, die z. B. bei großen Mosaikblöcken (gegossene Kristalle) wesentlich rascher vor sich geht, als bei kleinen (rekristallisierte Kristalle). Man wird daher die Mosaikgrenzen als die Stellen ansehen, an denen die Ausscheidung beginnt und kann unter dieser Annahme auch die weiteren Erscheinungen erklären (2). Eine große Rolle spielen dabei noch die Spannungen, die durch die in kleinen Bereichen auftretenden Konzentrationsunterschiede bedingt werden und im wesentlichen die beiden Arten der Warmaushärtung beeinflussen.

5. Plastizität der Kristalle.

Die Metalle erstarren oder rekristallisieren ohne besondere Vorsichtsmaßregeln vielkristallin, d. h. die Bereiche, innerhalb deren keine stärkeren Gitterstörungen auftreten als an den Mosaikgrenzen, die Körner, sind kleiner, im allgemeinen sehr viel kleiner, als der ganze Kristall. Wechselt die kristallographische Orientierung ganz unregelmäßig von Korn zu Korn, so spricht man von regelloser Orientierung, andernfalls von Texturen. Letztere bilden sich bei größeren Kaltverformungen (Verformungstexturen) oder bei der Rekristallisation (Rekristallisationstexturen). Für die plastischen Eigenschaften vielkristalliner Stoffe sind Textur und Korngröße für die unmittelbare Beeinflussung der Körner von Bedeutung, ihr Einfluß ist aber schwer zu übersehen. Will man die Grundgesetze der Kristallplastizität kennenlernen, so muß man deshalb Kristalle einheitlicher Orientierung, sogenannte Einkristalle, untersuchen. Mit Hilfe dieser Gesetze kann man dann die Erscheinungen an Vielkristallen verstehen (12), doch ist die gegenseitige Beeinflussung der Körner dabei nur näherungsweise zu erfassen.

Wir beschränken uns hier ausschließlich auf Einkristalluntersuchungen. Die wichtigsten experimentellen Ergebnisse sind (12):

1. Gleitmechanismus. Ein Einkristall verformt sich so, daß alle Ebenen (Gleitebenen) einer bestimmten Orientierung in derselben Richtung (Gleitrichtung) gegeneinander verschoben werden. Der Vorgang wird als Gleiten bezeichnet. Die Verschiebung zweier Gleitebenen im Abstand 1 heißt Abgleitung und die Zunahme der Abgleitung in der Zeiteinheit Gleitgeschwindigkeit.

2. Kritische Schubspannung und Verfestigung. Spannen wir einen Kristall in einer Zugmaschine etwa mit konstanter Geschwindigkeit an und tragen in einem Diagramm die Spannung (Belastung bezogen auf den Querschnitt 1) als Funktion der Dehnung (prozentuale Längenzunahme) auf, so erhalten wir für jede Kristallorientierung bezüglich der Zugrichtung eine andere Dehnungskurve. Berechnen wir jedoch aus der Spannung die Schubspannungskomponente in der Gleitebene und Gleitrichtung (im folgenden kurz als Schubspannung bezeichnet) und aus der Dehnung die Abgleitung, so ergibt sich in diesem Koordinatensystem für alle Kristallorientierungen nur eine einzige Kurve, die als Verfestigungskurve bezeichnet wird. Sie ist für das plastische Verhalten des untersuchten Stoffes kennzeichnend und hat folgende Eigenschaften (Fig. 4): Bis zu einer bestimmten Schubspannung, der sogenannten kritischen Schubspannung, ist die Abgleitung Null oder so klein, so daß sie praktisch meist vernachlässigt werden kann. Die Elastizitätsgrenze liegt im allgemeinen viel tiefer als die kritische Schubspannung und die elastische Dehnung ist in allen Fällen verschwindend klein. Bei der kritischen Schubspannung biegt die Kurve fast unstetig um, d. h. von da an setzt ausgiebiges Gleiten ein. Die Schubspannung bleibt aber nun nicht konstant, sondern nimmt mit der Abgleitung dauernd zu; man bezeichnet diese Erscheinung als Verfestigung.

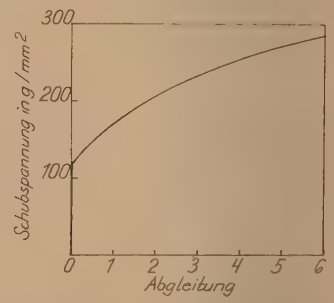


Fig. 4. Beispiel einer Verfestigungskurve. Die gewählten Zahlenwerte liegen in der Größenordnung der bei Metallen vorkommenden Werte.

3. Einfluß der Mosaikstruktur. Im Gebiet kleinster Verformungen unterhalb der kritischen Schubspannung sind die Abgleitbeträge für gegossene Aluminiumkristalle [bisher wurden solche Versuche nur an Al-Kristallen von Dehlinger und Gisen (23) angestellt] mit großen Mosaikblöcken größer als für rekristallisierte Al-Kristalle mit kleinen Mosaikblöcken.

Die theoretischen Untersuchungen der Kristallplastizität haben bald gezeigt, daß man obige experimentellen Ergebnisse nicht erklären kann, wenn man annimmt, daß die Kristalle vollkommen ideal (Abschnitt 3) gebaut sind (12, 13, 19, 24, 25). In den wirklichen Kristallen müssen also Fehlstellen, d. h. Abweichungen vom idealen Gitterbau vorhanden sein. Die Vorstellungen über die Natur der Fehlstellen gehen teilweise stark auseinander, worauf wir schon in Abschnitt 3 hingewiesen haben. Obige experimentellen Ergebnisse von Dehlinger und Gisen weisen unmittelbar auf die Bedeutung der röntgenographisch festgestellten Mosaikstruktur hin, und die Untersuchungen des Verfassers (24, 25) haben gezeigt, daß sich die grundlegenden Erscheinungen bei einfacher (homogener) Beanspruchung von Einkristallen, zum größten Teil quantitativ, erklären lassen, wenn man annimmt, daß die plastisch wirksamen Fehlstellen an den Mosaikgrenzen sitzen. An diesen Stellen ist, infolge der Gitterstörungen, die Verschiebung der Atome in den Gleitebenen nicht mehr gleichmäßig (homogen), wie innerhalb der Mosaikblöcke, wo das Gitter regelmäßig (ideal) gebaut ist. Es bilden sich daher längs dieser Grenzen Stellen, wo die gegenseitigen Atomverschiebungen sehr viel größer, und solche, an denen sie entsprechend kleiner sind, als die mittlere Verschiebung im ganzen Kristall. Man spricht von der Kerbwirkung der Fehlstellen. An den Stellen größter Kerbwirkung wird aber die Neigung der Atome, infolge der Wärmeschwingungen Sprünge auszuführen (Abschnitt 2) stark begünstigt, und die Zahl der Sprünge, die proportional zu der Sprungwahrscheinlichkeit ist, damit auch vergrößert, und die Sprünge selbst durch die Schubspannung einseitig gerichtet. Damit werden sie zu kleinsten Gleitschritten. Man sieht dann weiter, daß sich diese Gleitschritte durch die Mosaikblöcke zu den andern Grenzen fortbewegen (wandern) können. Die Summe dieser Sprünge und der sich daran anschließenden Wanderungen ergibt das makroskopische Bild der Gleitung. Die Rechnung zeigt, daß bei einer bestimmten Schubspannung die Zahl der Sprünge lawinenartig anwächst, während sie vorher sehr klein bleibt, so daß wir in Übereinstimmung mit der Erfahrung den „Knick" der Verfestigungskurve bei der kritischen Schubspannung (Fig. 4) erhalten. Mit diesen Vorstellungen ergeben sich auch die weiteren Eigenschaften der Verfestigungskurven, insbesondere ihre Abhängigkeit von der Temperatur und der Gleitgeschwindigkeit, in der richtigen Weise.

Eine Reihe von besonderen Fragen, die bei inhomogener und Wechselbeanspruchung (z. B. abwechselnd Zug- und Druckbeanspruchung) auftreten, sind noch kaum behandelt und bilden den Gegenstand zahlreicher gegenwärtiger Untersuchungen.

6. Gitterumwandlungen reiner Metalle. (Allotrope Umwandlungen.)

Viele Metalle ändern bei bestimmten Temperaturen ihre Gitterform, z. B. verwandelt sich mit steigender Temperatur bei 18° C das graue Zinn mit einer Diamantstruktur langsam in das gewöhnliche tetragonale weiße Zinn (26). Technisch besonders bedeutsam ist die Umwandlung des Eisens bei 910° C von der kubisch raumzentrierten α-Modifikation in die kubisch flächenzentrierte γ-Modifikation.

Wir betrachten zunächst die möglichen Gleichgewichtszustände bei Gitterumwandlungen an Hand der atomistischen Vorgänge und besprechen anschließend ihre thermodynamische Berechnung. Wir stoßen dabei auf die Frage, wie überhaupt die der Anwendung der Phasenregel zugrunde liegende Voraussetzung, nämlich daß sich ein System in zwei diskrete Phasen trennen kann, in diesem Falle zustande kommt.

Gehen wir von der bei tieferer Temperatur beständigen Phase aus und erhöhen die Temperatur langsam, so daß sich nach jedem Schritt das thermodynamische Gleichgewicht wieder einstellt, so werden nach einem bestimmten Schritt, infolge der in kleinen Bereichen stets vorhandenen statistischen Schwankungen, zunächst wenige Atome die neue Gitterlage einnehmen. Ihre Zahl nimmt dann solange zu, bis der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Thermodynamisch heißt das, daß jeder solche Atomübergang einen Beitrag zur Erniedrigung der freien Energie gibt, bis diese dann im Gleichgewichtszustand den kleinsten bei der betreffenden Temperatur möglichen Wert angenommen hat. Solange anfänglich nur wenige Atome die neue Lage eingenommen haben, können wir nicht von zwei getrennten, sondern nur von stetig gemischten Modifikationen sprechen. Es ist denkbar, daß eine scharfe Trennung in Phasen auch dann nicht eintritt, wenn im Gleichgewicht sehr viele Atome die neue Lage eingenommen haben, sondern daß auch hier noch alte und neue Lagen im ganzen Kristall stetig ineinander übergehen. Der Zustand ist dann genau derselbe, wie wenn die Atome in den verschiedenen Gitterlagen chemisch verschiedene voneinander wären und eine feste Lösung (homogenen Mischkristall) bilden würden. Anderen Phasen gegenüber sind diese stetig gemischten Modifikationen als eine Phase zu behandeln. Bezeichnen wir die Gleichgewichtskonzentration der Atome in der neuen Lage mit α, so nimmt die freie Energie in diesem Fall für jede Temperatur nur für einen Wert von α ein Minimum an, und dieses α hat etwa den in Fig. 5 durch die Kurve 1 dargestellten Verlauf, ändert sich also stetig mit der Temperatur.

Es ist nun aber ebensogut denkbar, daß sich bei einer bestimmten Temperatur T_u die Atome neuer Lage um die anfänglich gebildeten herum gruppieren und so abgegrenzte Bezirke der beiden Gitterformen entstehen. Dann hat die freie Energie bei der Temperatur T_u für zwei Werte α_1 und α_2 von α je ein Minimum bezüglich aller benachbarten Zustände, und diese beiden wirklichen Phasen sind miteinander im Gleichgewicht. Doch auch hier kann für $T \neq T_u$ noch

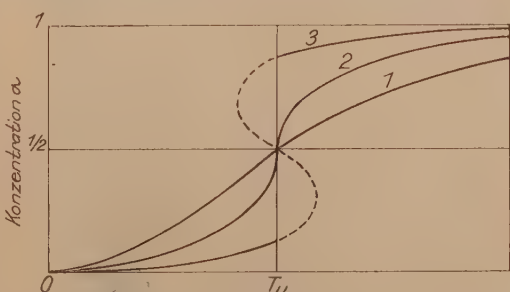


Fig. 5. Verlauf der Konzentration α der Atome in der Lage der bei höherer Temperatur beständigen Gitterform bei einer allotropen Umwandlung. Der Parameter p der Verzerrungsenergie nimmt von 1 bis 3 zu.

ein gewisser Anteil der Atome der einen Lage im Gitter der Atome der andern Lage stetig verteilt sein, so daß α allgemein den Verlauf von Kurve 3 in Fig. 5 nehmen wird. Längs der gestrichelten Fortsetzungen der Kurven über T_u hinaus, die sich rechnerisch ergeben (siehe unten), können die beiden Phasen ein Stück weit „überhitzt" bzw. „unterkühlt" werden.

Bei der Rechnung ist zu berücksichtigen, daß beim Übergang der ersten Atome in die neue Gitterlage im allgemeinen noch Gitterverzerrungen und damit Spannungen vorhanden sein werden, die dann Null sind, wenn sich alle Atome in der einen oder in der andern Gitterlage befinden, also für $\alpha = 0$ und $\alpha = 1$. Die Energie dieser Spannungen, die unter diesen Umständen am einfachsten gleich $p\alpha\ (1 - \alpha)$ gesetzt werden kann, ist zu den sonst ins Spiel tretenden Energien zu addieren und bewirkt, daß sich die freie Energie und die α-Werte ihrer Minimumslagen ändern gegenüber den α-Werten bei fehlenden Spannungen. Die Rechnung ergibt, daß die Konzentrationskurven gerade den Verlauf der Kurven 1 und 3 in Fig. 5 besitzen, wenn p in obigem Energieausdruck Null ist bzw. einen Wert annimmt, der groß ist gegenüber der Energie RT_u. Demnach ist ein scharfer Umwandlungspunkt, bei dem zwei Phasen im Gleichgewicht sind, nur vorhanden, wenn der Übergang der ersten Atome aus der alten in die neue Gitterlage zu genügend großen Gitterverzerrungen führt. Im andern Fall geht der Übergang des einen in das andere Gitter durchaus stetig vor sich, ein zweiphasiger Zustand existiert nicht. Die Temperatur T_u hat in diesen Fällen die rein formelle Bedeutung, daß für sie $\alpha = {}^1/_2$ ist. Den Übergang zwischen beiden Fällen ergibt eine Umwandlung nach Kurve 2 in Fig. 5, die bei T_u einen „kritischen" Punkt aufweist.

Da in Wirklichkeit bei den allotropen Umwandlungen stets ein scharfer Umwandlungspunkt auftritt, so müssen wir mit großen Verzerrungsenergien rechnen. Das ist auch wegen der verschiedenen Gitterformen, die dabei ineinander übergehen, leicht verständlich. Hier zeigt sich bereits der Einfluß des inneren Aufbaus der Kristalle, in diesem Falle der Gitterform selbst, auf den Verlauf der Reaktionen im festen Zustand, auf dessen Bedeutung wir eingangs hingewiesen haben.

Die Umwandlungsgeschwindigkeit ist für die verschiedenen Elemente sehr verschieden. Dieser Unterschied ergibt sich daraus, daß bei den langsamen Umwandlungen (z. B. Zinn) die Einzelsprünge der Atome, die wir als Elementarvorgänge der Zustandsänderungen im festen Zustand erkannt haben, wie bei der normalen Diffusion unabhängig voneinander erfolgen. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist daher verhältnismäßig klein. Die „Halbwertszeit" bei Zinn beträgt ungefähr 100 Tage bei — 20° C (26). Bei den raschen Umwandlungsvorgängen, die als Umklappvorgänge bezeichnet werden (z. B. Kobalt, Eisen), sind die Atome einer Gitterebene (Netzebene) miteinander mechanisch gekoppelt; der Sprung des ersten Atoms pflanzt sich sehr schnell (ungefähr mit Schallgeschwindigkeit) durch die ganze Netzebene fort, so daß die Umklappgeschwindigkeit etwa 10^{16}mal größer wird als die Geschwindigkeit bei den langsamen Umwandlungen, und damit an die Grenze der Meßbarkeit kommt (etwa 10^{-4} sec bei 100° C) (29). Die Geschwindigkeit von Umklappvorgängen wurde besonders an den technisch wichtigen Kohlenstofflegierungen des Eisens (Stähle) experimentell untersucht (30); sie konnte wegen ihrer Größe bis jetzt noch nicht eindeutig gemessen werden.

Mit der Kopplung der Atome einer Netzebene hängt es zusammen, daß bei Umklappvorgängen die beiden Modifikationen gesetzmäßig zueinander kristallographisch orientiert sind (32, 33). Der Prozeß kann wie beim Gleiten so beschrieben werden, daß jede einzelne aller parallelen Netzebenen einer bestimmten Richtung um dasselbe atomare Stück in derselben Richtung gegenüber ihrer Nachbarebene verschoben wird; man spricht auch hier von Gleitebenen und Gleitrichtungen. Wesentlich ist, daß beim Umklappen der Betrag der Abgleitung einen festen Wert besitzt, während er beim plastischen Gleiten stetig veränderliche Werte annehmen kann.

Beim Gleiten vergrößert sich die Oberfläche des Kristalls, wie man an dem Bild eines gleitenden Kartenstapels leicht erkennt. Die Zunahme der Oberflächenenergie ist in dem Ausdruck für die freie Energie zu berücksichtigen und bewirkt eine Erniedrigung der Umwandlungstemperatur T_u auf T_h. Dasselbe gilt auch für die Gitterverzerrungen, welche, wie die Verbreiterung der Röntgenlinien ergibt, bei der Umwandlung durch Störungen des Gleitvorganges an schon vorhandenen Gitterunregelmäßigkeiten auftreten. Die Temperaturdifferenz $T_u - T_h = \Delta T$ nennt man Temperaturhysterese, T_h selbst Hysteresetemperatur. ΔT erreicht bei Umklappvorgängen Werte bis zu 50° C, in andern Fällen (Abschnitt 7) ist es viel größer und besitzt auch eine größere Bedeutung.

Eine Temperaturhysterese tritt nur dann auf, wenn in den Gleichungen für die freie Energie zusätzliche Energiegrößen berücksichtigt werden müssen, die von Nichtgleichgewichtszuständen herrühren. Im Falle der Umwandlungen z. B. gehören die Gitterzerrungen, die durch die stetige Verteilung der Atome einer Lage im Gitter der Atome der andern Lage entstehen, zum Gleichgewichtszustand, während die Zunahme der Oberflächenenergie und die sonstigen Verzerrungsenergien im wahren Gleichgewicht nicht vorhanden sind. Dieses kann man sich so entstanden denken, daß die alte Modifikation verdampft und die neue Modifikation aus dem Dampfzustand mit derselben Oberfläche und ohne Gitterstörungen gebildet wird. Es ist aus diesem Beispiel ersichtlich, daß bei Zustandsänderungen im festen Zustand beinahe immer mehr oder weniger große Hystereseerscheinungen auftreten, da die Bedingungen des wahren Gleichgewichtes in den seltensten Fällen gleich von Anfang an verwirklicht werden können, und anderseits die dabei auftretenden Nichtgleichgewichtszustände dann praktisch stabil sind. Technisch und wissenschaftlich am wichtigsten sind diese Verhältnisse bei den Stählen, die wir im nächsten Abschnitt behandeln.

7. Gitterumwandlung in Mischkristallen. (Stahlhärtung.)

Reines Eisen ist bekanntlich wegen seiner Weichheit technisch nicht verwendbar; je nach den geforderten Eigenschaften (Härte, Zähigkeit, Gießbarkeit) muß man ihm mehr oder weniger große Zusätze anderer Metalle zulegieren. Besondere Bedeutung besitzen wegen ihrer Härtbarkeit die Kohlenstoff- und Nickelstähle. In diesen Systemen liegt der Fall vor, daß ein Element A (Fe) mit einem Umwandlungspunkt T_u gleichzeitig mit einem Element B (C bzw. Ni) Mischkristalle bildet.

Es ergeben sich dabei folgende Gleichgewichtsverhältnisse. Ist B nur in der bei höherer Temperatur beständigen Modifikation A_2 (γ—Fe) löslich (Konzentration α_2), nicht merklich aber in der anderen Modifikation A_1 (α—Fe), so wird im Gleichgewicht die Umwandlungstemperatur nach Fig. 6 erniedrigt. Dieser Fall trifft für Eisen—Kohlenstoffstahl zu. Der Mischkristall $A_2B = \gamma$—FeC wird als Austenit bezeichnet. Bei langsamer Abkühlung von Austenit verändert sich dessen Zusammensetzung also nach der in Fig. 6 ausgezogenen Kurve, während sich gleichzeitig immer mehr α-Eisen ausscheidet. Für die Technik der Stahlhärtung sind die besonderen Vorgänge wesentlich, die bei rascher Abkühlung (Abschrecken) des Austenits auftreten; wir besprechen sie weiter unten.

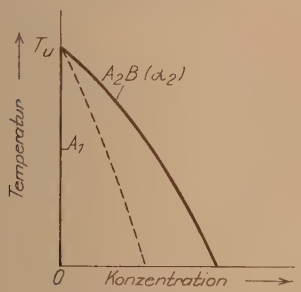


Fig. 6. Gleichgewicht zwischen dem Mischkristall A_2B mit der Konzentration α_2 und der reinen Modifikation A_1 bei Unlöslichkeit von B in A_1. Unterhalb der gestrichelten Kurve ist entmischungslose Umwandlung $A_2B \rightarrow A_1B$ thermodynamisch möglich.

Ist dagegen B auch in A_1 löslich (Konzentration α_1), so ergeben sich die Verhältnisse von Fig. 7. Im Gleichgewicht entmischen sich die Mischkristalle und gleichzeitig ändert die Phase auf der linken Kurve in Fig. 7 ihre Gitterform. Hierher gehört das System Eisen—Nickel (Nickelstähle), mit $A_2 = \gamma$—Fe, $A_1 = \alpha$—Fe, wie oben bei Eisen—Kohlenstoff und B = Ni.

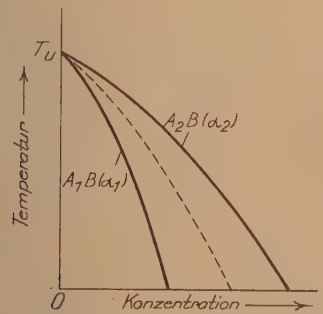


Fig. 7. Gleichgewicht zwischen den Mischkristallen A_2B (α_2) und A_1B (α_1) mit den Konzentrationen α_2 bzw. α_1. Unterhalb der gestrichelten Kurve ist entmischungslose Umwandlung A_2B (α_2) $\rightarrow A_1B$ (α_2) thermodynamisch möglich.

Besondere Verhältnisse treten auf, wenn einer der Vorgänge, entweder die Entmischung oder die Umwandlung unter bestimmten Bedingungen unterdrückt werden können. In einem Gitter ohne Störungen verläuft die Umwandlung bei allen Temperaturen sehr rasch (Umklappvorgang), während die Entmischung, die einen Diffusionsvorgang darstellt, bei hinreichend tiefen Temperaturen praktisch nicht mehr möglich ist. Es erhebt sich die Frage, ob ein solcher Zustand, der u. U. stark vom Gleichgewichtszustand abweicht, thermodynamisch überhaupt möglich ist. Wir müssen dabei untersuchen, ob es unter der experimentell vorgeschriebenen Bedingung, daß die Konzentration des Mischkristalles sich nicht ändern soll, die freie Energie bei bestimmten Temperaturen ein Minimum annimmt. Es ist dabei zu betonen, daß diese Fragestellung ihren physikalischen Sinn nur dadurch erhält, daß die Bedingung konstanter Konzentration einer Erfahrungstatsache entspricht, nämlich der, daß die Diffusionsgeschwindigkeit bei genügend tiefen Temperaturen praktisch Null ist. Wenn dann, aber auch nur dann, ein solcher Zustand bei bestimmten Temperaturen auch thermodynamisch möglich ist, so können wir ihn mit Sicherheit verwirklichen, indem wir den Mischkristall aus seinem Stabilitätsgebiet so rasch in das „metastabile Temperaturgebiet" abschrecken, daß im Zwischengebiet keine merkliche Entmischung stattfindet. Erfolgt die Abkühlung zu langsam, so tritt teilweise Entmischung ein, die schließlich in die Gleichgewichtsentmischung übergeht, wenn wir sehr langsam abkühlen. Die Rechnung ergibt nun, daß unterhalb einer Grenzlinie, die zwischen den beiden wahren Gleichgewichtslinien liegt, eine entmischungslose Umwandlung möglich ist. In den Fig. 6 und 7 sind diese Grenzlinien gestrichelt gezeichnet. Es ist nach obigem ohne weiteres klar, daß an der Grenzlinie selbst die Diffusionsgeschwindigkeit noch genügend groß sein kann, so daß dann die Bedingung konstanter Konzentration praktisch erst bei tieferen Temperaturen experimentell erfüllbar ist. Im allgemeinen werden die Bereiche, in denen eine Zusatzbedingung experimentell verwirklicht werden kann und unter dieser Bedingung ein Zustand thermodynamisch möglich ist, nicht zusammenfallen.

Bei Eisen—Kohlenstoff und Eisen—Nickel tritt die entmischungslose Umwandlung in das raumzentrierte Gitter unterhalb 200° C (für 0,8 Proz. C) bzw. unterhalb —180° C (für 29 Proz. Ni) ein. Die Modifikationen werden als Kohlenstoff- bzw. Nikkelmartensit bezeichnet. Sie sind in beiden Fällen wesentlich härter als den entsprechenden Austenitmodifikationen und bilden die härtenden Bestandteile beim Abschrecken dieser Stähle. Im einzelnen zeigen sich bei beiden Legierungen Unterschiede, auf die kurz weiter unten eingegangen wird. Schreckt man Stahl langsam oder nicht genügend tief ab, so tritt teilweise oder vollständige Entmischung ein, und es bleibt ein Teil des weichen Austenits bestehen. Ebenso bildet sich zum Teil Austenit wieder zurück, wenn gehärteter Stahl bei höheren Temperaturen angelassen wird. Diese Vorgänge bilden die Grundlage der Wärmebehandlung der Stähle, zur Erzielung einer dem Verwendungszweck entsprechenden Härte und Zähigkeit.

Die kinetischen Verhältnisse bei der Stahlhärtung sind sehr kompliziert. Das Gebiet oberhalb der Grenzkurve von Fig. 7 ist besonders für das Verhalten von Nickelstahl bei Zimmertemperatur wichtig. Dort muß die Martensitbildung von einer Entmischung begleitet sein. Da diese Vorgänge mit ganz verschiedenen Geschwindigkeiten verlaufen, treten Verzögerungserscheinungen auf. Die thermodynamische Behandlung dieser Fragen (2) ist besonders interessant. In größeren Bereichen kann keiner der beiden Vorgänge vor dem

andern erfolgen, denn beim entmischungslosen Umklappen würde im Widerspruch zum zweiten Hauptsatz die freie Energie vermehrt werden, und für die Diffusion sind vor dem Umklappen keine Grenzflächen vorhanden, an denen sie einsetzen kann. So muß das entmischungslose Umklappen in so kleinen Bereichen beginnen, daß die stets vorhandenen örtlichen Schwankungen der Wärmeenergie die Erhöhung der freien Energie solange kompensieren können, bis die einsetzende Entmischung den umgeklappten Gitterbereich stabilisiert hat, und so ein Martensit-„Keim" entstanden ist. Das Weiterwachsen dieser Keime zu den beobachteten Martensitnadeln ist von den Einzelheiten des Gleitmechanismus und den auftretenden Spannungen, auf die wir unten noch zu sprechen kommen, abhängig, und erfolgt bei Eisen—Nickel und Eisen—Kohlenstoff in ähnlicher Weise.

Unterhalb der Grenzkurven der Fig. 6 und 7 ist entmischungsloses Umklappen möglich. Bei Eisen—Nickel (unterhalb —80° C) treten dabei keine Besonderheiten auf, die Kristalle klappen vollständig in das raumzentrierte Gitter des α-Eisens um, d. h. das ganze Gitter geht in Martensit über (31). Bei Eisen—Kohlenstoff dagegen bedingt der besondere Gleitmechanismus des Umklappens und die dabei auftretenden Verzerrungsenergien, daß einmal nur ein Teil des Austenits in Martensit übergeht (34) und anderseits eine bedeutende Temperaturhysterese von etwa 300° C auftritt (30), d. h. daß die wirkliche Grenzkurve, unterhalb deren die Martensitbildung ohne Entmischung möglich ist, bis zu sehr kleinen Kohlenstoffgehalten herab um etwa 300° C tiefer liegt als die Grenzkurve für das „metastabile" Gleichgewicht von Fig. 6. Neben den oben besprochenen Gleichgewichtsverhältnissen sind diese kinetischen Besonderheiten naturgemäß von größter Bedeutung für die Technik der Stahlhärtung.

Ein Teil der Spannungsenergien, welche die große Temperaturhysterese bedingen, rührt davon her, daß das spezifische Volumen V_m des Martensits größer ist als das des Austenits V_a ($V_m/V_a = 1{,}015$), so daß eine in Austenit eingebettete Martensitnadel zusammengedrückt wird, und umgekehrt letztere den Austenit zu dehnen sucht. Die Folge sind sogenannte Volumeigenspannungen. Unter Eigenspannungen versteht man allgemein Spannungen in einem von äußeren Kräften nicht beanspruchten Körper.

Wie früher bei den Umwandlungen reiner Metalle die Gitterverzerrungen, so sind auch hier die Gitterverzerrungen und Eigenspannungen Nichtgleichgewichtsgrößen; die metastabile Gleichgewichtskurve von Fig. 6 würde nur dann bestehen, wenn sich Austenit und Martensit ohne Spannungen und Verzerrungen nebeneinander bilden würden. Wir sehen hier nochmals deutlich, wie die besonderen Eigenschaften des festen Zustandes zu ganz besonderen kinetischen Verhältnissen und Endzuständen führen, die mit Hilfe der Gleichgewichtslehre allein nicht erfaßt, aber anderseits ohne sie nicht behandelt werden könnten.

Literaturverzeichnis.

Die Literaturangaben sind nicht vollständig. Es sind vorwiegend Bücher und Handbuchartikel angegeben, in denen ausführliche Literaturangaben zu finden sind. Einzelveröffentlichungen sind nur soweit berücksichtigt, als sie unmittelbar mit den im vorliegenden Bericht behandelten Fragen in Beziehung stehen.

1. Kolloidchemische Technologie, herausgegeben von R. E. Liesegang, 2. Auflage (Dresden und Leipzig 1932). Teil 8 enthält den Beitrag Metallurgie von F. Sauerwald.
2. U. Dehlinger, Chemische Physik der Metalle und Legierungen. Physik und Chemie in Einzeldarstellungen, Bd. III (Leipzig 1939).
3. G. Tammann, Lehrbuch der Metallkunde, 4. Aufl. (Leipzig 1932).
4. P. Goerens, Einführung in die Metallographie (Halle 1932).
5. F. Sauerwald, Lehrbuch der Metallkunde (Berlin 1929).
6. W. Schottky, H. Ulrich, C. Wagner, Thermodynamik (Berlin 1929).
7. Handbuch der Metallphysik, Bd. II. R. Vogel, Die heterogenen Gleichgewichte (Leipzig 1937).
8. G. Masing, Dreistoffsysteme (Leipzig 1933).
9. M. Hansen, Aufbau der Zweistofflegierungen (Berlin 1936). Sammlung von Zustandsdiagrammen.
10. W. Jost, Diffusion und chemische Reaktion in festen Stoffen (Dresden und Leipzig 1937).
11. J. A. Hedvall, Reaktionsfestigkeit fester Stoffe (Leipzig 1938).
12. E. Schmid und W. Boas, Kristallplastizität (Berlin 1935). Experimentelle Verfahren und Ergebnisse.
13. R. Houwink, Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie. Mit einem Kapitel Plastizität der Kristalle von W. G. Burgers (Dresden und Leipzig 1938) (Übersicht über die Theorie).
14. R. Glocker, Materialprüfung mit Röntgenstrahlen, 2. Aufl. (Berlin 1937). Röntgenverfahren zur Struktur- und Gefügebestimmung.
15. Handbuch der Metallphysik, Bd. I. U. Dehlinger und G. Borelius, Röntgenstrukturanalysen, Tabellen der Kristallstrukturen, Meßmethoden der Metallkunde (Leipzig 1935).
16. W. Hume-Rothery, The structure of metals and alloys (London 1936).
17. H. Fröhlich, Elektronentheorie der Metalle (Berlin 1936).
18. U. Dehlinger, Z. Metallkunde **26**, 227 (1934); Angew. Chem. **47**, 621 (1934). Chemie der Metalle im Verhältnis zur klassischen Chemie.
19. Z. Kristallogr. **89**, 193 (1934), Sonderheft Ideal- und Realkristall; ebenda **93**, 161 (1936), Diskussionsbeiträge.
20. Ergebnisse der techn. Röntgenkunde, Bd. VI. R. Brill und M. Renninger, Röntgenographische Bestimmung von Gitterstörungen (Leipzig 1938).
21. U. Dehlinger, Z. Metallkunde **29**, 401 (1937). Die verschiedenen Arbeiten der Ausscheidung und ihre experimentelle Untersuchung. (Zusammenfassender Bericht.)
22. R. Becker, Ann. Physik **32**, 128 (1938). Kinetik der Ausscheidung.
23. U. Dehlinger und F. Gisen, Z. Metallkunde **27**, 256 (1935); Physik. Z. **35**, 862 (1934). Einfluß der Mosaikstruktur auf die Plastizität und Ausscheidung.
24. A. Kochendörfer, Z. Metallkunde **30**, 174 (1938). Theorie der Kristallplastizität. (Zusammenfassender Bericht.)
25. A. Kochendörfer, Z. Metallkunde **30**, 299 (1938). Plastizität und Mosaikstruktur.

26. G. Tammann und K. Dreyer, Z. Metallkunde **24**, 154 (1932). Verlauf der Zinnumwandlung.
27. K. Honda, Sci. Rep. Tohoku Imp. Univ. **24**, 551 (1935). Umwandlungsvorgänge.
28. E. Scheil, Z. anorg. allg. Chem. **207**, 21 (1932). Umwandlung bei Fe—Ni.
29. U. Dehlinger, Z. Physik **105**, 21 (1937). Dynamik der Umwandlungs- und Umklappvorgänge.
30. F. Wever und N. Engel, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **12**, 93 (1930). Umwandlungsgeschwindigkeit bei Eisen—Kohlenstoff, Hystereseerscheinungen.
31. H. Bumm und U. Dehlinger, Z. Metallkunde **29**, 29 (1937). Umwandlung von Eisen—Nickel bei tiefen Temperaturen.
32. G. Kurdjumow und G. Sachs, Z. Physik **64**, 325 (1930). Kristallographie der Umwandlung bei Eisen—Kohlenstoff.
33. G. Wassermann, Arch. Eisenhüttenwes. **6**, 347 (1932/33). Kristallographie der Umwandlung bei Eisen—Nickel.
34. F. Wever und H. Lange, Mitt. Kaiser-Wilh.-Inst. Eisenforschg. Düsseldorf **14**, 71 (1932). Mengenverhältnis der Modifikationen von Eisen—Kohlenstoff.

Referate.

I. Grenzschichtforschung

(Physik und Chemie der Grenzschichten, Kapillarität, Adsorption, heterogene Katalyse usw).

Bolam, T. R., und W. A. Philips, **Die Wirkung von Holzkohle auf wässerige Lösungen von Silbernitrat.** (Trans. Faraday Soc. **31**, 1443, 1935.)

Aus verdünnten Lösungen wird eine einmolekulare Schicht adsorbiert. Bei stärkeren Lösungen mehr. Die Reduktion erfolgt langsamer als die Adsorption. Das reduzierte Silber bleibt nicht auf den Kohlenteilchen, sondern bildet selbständige Teilchen.

R. E. Lg.

II. Film- und Fadenforschung

(einschl. lamellar- und fibrillardisperser Systeme.)

Krautkrämer, J., **Über optische Konstanten, elektrischen Widerstand und Struktur dünner Metallschichten.** (Ann. Physik [V] **32**, 537, 1938.)

Verf. stellt sich die Aufgabe, durch Kombination von drei verschiedenen Untersuchungsmethoden, nämlich optische Messung der Konstanten n und k, Messung des elektrischen Widerstandes und Strukturuntersuchung mittels Kathodenstrahlen, den Aufbau dünner kathodenzerstäubter Metallschichten klarzustellen. Untersucht wurden Gold- und Silberschichten, die im Hochvakuum auf Quarzglasunterlagen aufgedämpft wurden. Die Temperatur der Quarzglasträger war dabei beliebig einstellbar, um auch ihren Einfluß mit untersuchen zu können. Das in sorgfältiger Meßmethodik gewonnene und in der Arbeit ausführlich vorgelegte Material führt auf folgendes Bild des Aufbaues dünnster Metallschichten:

Die auf die Träger sich niederschlagenden Metallatome haben je nach der Temperatur der Unterlage eine bestimmte Beweglichkeit und schließen sich infolgedessen zu kleinen, weit voneinander entfernten Kristalliten zusammen: der Widerstand ist noch unendlich (Verf. findet ihn z. B. für Gold unterhalb 3,5 mμ Schichtdicke mehr als 10mal größer als normal). Dies Bild erklärt auch die gute Übereinstimmung der Dickenabhängigkeit der optischen Konstanten mit Maxwell-Garnett's Theorie, welche die Konstanten für eine Schicht einzelner diskreter Kügelchen berechnet, deren Größe kleiner als die Wellenlänge ist. Mit zunehmendem Wachstum können nun entweder neue Keime sich bilden oder die vorhandenen Kristallite an Größe zunehmen. Man muß zwischen Keimbildungs- und Keimwachstumsgeschwindigkeit unterscheiden. Bei kleinerer Temperatur scheint die erstere, bei größerer die letztere zu überwiegen.

Verf. kommt also auf Grund seiner Untersuchungen zu dem Schluß, die Existenz amorpher Metallschichten zu verneinen. Er unterscheidet scharf zwischen dem amorphen und dem kolloiden Zustand der Schicht. Mit letzterem bezeichnet er das Vorliegen einzelner, diskreter, normaler, sehr kleiner Kristallite. In einem Schlußabschnitt setzt sich Verf. mit den zahlreichen anderen, von anderen Autoren vertretenen Anschauungen auseinander. H. Schfr.

Kindinger, M., und K. Koller, **Die Gaseinsaugung dünner Metallschichten, ein Versuch zur Erklärung der Anomalie der optischen Konstanten.** (Z. Physik **110**, 237, 1938.)

Für die Erklärung der Dickenabhängigkeit der optischen Konstanten n und k dünner Metallschichten liegen vor allem zwei Anschauungen derzeit vor: die eine nimmt an, daß bei dünnen Schichten die Beweglichkeit der freien Elektronen im Metall, die andere, daß die Zahl der Elektronen im cm^3 geringer sei. Die Autoren stellen einen neuen Erklärungsversuch zur Diskussion, indem sie zunächst theoretisch-mathematisch, den Einfluß von von den Schichten eingesaugten Gasmengen untersuchen. Durch die Ionisation solcher Gasmoleküle würde die Zahl der freien Elektronen stark vermehrt, anderseits würde durch solche Gasmengen die Dickenbestimmung der Schichten durch Wägung stark gefälscht. Diese Einflüsse sollen nach Ansicht der Verff. zum erheblichen Teil die abweichenden Versuchsergebnisse der verschiedenen Autoren erklären. Verff. weisen als Stütze für ihre Ansicht noch auf Versuche hin, in denen das Luftäquivalent dünner, frei tragender Goldschichten für Alphastrahlen bestimmt und mit der Schichtdickenmessung verglichen wurde, wobei sich die Notwendigkeit der Annahme großer eingesaugter Gasmengen ergab. H. Schfr.

III. Kolloidforschung.

Thiessen, P. A., und W. Kirsch, **Kristallisation des Kautschuks durch Druck.** (Naturwiss. **26**, 387, 1938.)

Aus der Untersuchung des Dehnungsvorganges im polarisierten Licht und mit Röntgenstrahlen ergibt sich, daß der Kautschuk ein Vielstoffsystem ist, in dem Kristalle und Schmelze in Gleichgewichten stehen, die von Temperatur und Druck abhängen. Bisher war nur einseitige Dehnung, also gerichteter Druck, zur Herbeiführung der Kristallisation angewandt worden. War Thiessen's Annahme richtig, so mußte bei bestimmten Temperaturen auch durch allseitigen Druck eine Kristallisation herbeigeführt werden können.

Das gelang tatsächlich bei Kautschukbändern, die durch Aufguß von gereinigtem Latex auf Glasplatten gewonnen worden waren. Die Röntgenaufnahmen zeigen, daß 25 at genügen, um bei + 10° C Kristallisation herbeizuführen. 15 at genügen bei + 10° C noch nicht, wohl aber bei + 8° C. Der Druck muß meist viele Wochen oder Monate dauern.

Hält man die kristallisierten Stücke bei Temperaturen, die + 20° C nicht übersteigen, so bewahren sie ihre Kristallstruktur anscheinend unbegrenzt. Nach Erwärmen auf + 23° C war im Röntgenbild nur noch der Halo amorpher Substanzen zu erkennen.

Es ist noch zu untersuchen, ob die Steigerung des Druckes eine Begünstigung der Kristallkeimbildung, der Kristallisationsgeschwindigkeit oder beides schafft. Zwischen der Zeit, die zur Kristallisation benötigt wird, der Temperatur und dem Druck scheinen bestimmte Abhängigkeiten zu bestehen. R. E. Lg.

Abramson, H. A., und L. S. Moyer, **Elektrokinetische Phänomene. XIII.** (J. gen. Physiol. **21**, 729, 1938.)

Wenn auch die isoelektrischen Punkte von gelöstem Zystin, Tyrosin und Asparaginsäure bei sehr verschiedenem p_H liegen, so zeigen doch die Oberflächen dieser Stoffe in kristallisiertem Zustand alle den gleichen isoelektrischen Punkt bei etwa p_H 2,3.

Werden Tyrosin- oder Zystinkristalle in Gelatine suspendiert, so adsorbieren sie Gelatine. Ebenso wie mit Gelatine behandelter Quarz oder Kollodium nehmen diese Oberflächen die Eigenschaft der Gelatine an. R. E. Lg.

Hedvall, J. A., und O. Weiler, **Über die Löslichkeit von Quarz oder Flintstein nach der Einwirkung von Wasser oder Sodalösungen unter Druck.** (Z. anorg. allg. Chem. **239**, 295, 1938.)

Erhitzung dieser Pulver in Autoklaven bis auf 188° C unter 0,10 oder 20 proz. Na_2CO_3. Dann wird durch Kochen in 5 Proz. Na_2CO_3 die Menge der gebildeten löslichen SiO_2 bestimmt. Sie steigt mit der Feinheit der Pulver, die in Teilchengrößen von 270, 230, 165 und 70 μ untersucht worden war. In reinem Wasser ist die Menge sehr viel geringer als in Na_2CO_3. R. E. Lg.

Swyngedauw, J., **Deutung der Besonderheiten der Wanderung gefärbter Ionen in den der Elektrolyse unterworfenen Gelatinegelen.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 1321, 1938.)

Die Anordnung der bei der Elektrolyse von farbstoffgetränkten Gelatinegelen sich ausbildenden Zonen von Entfärbung und Farbstoffanreicherung hängt ebenso wie die der früher vom Verf. untersuchten Quellungs- und Entquellungszonen (C. R. Séances Soc. Biol. **126**, 1195, 1937) vom p_H und vom Salzgehalt des Gels (und natürlich von der Natur des Farbstoffes) ab. P. M.

Cluzet, J., und P. Ponthus, **Der Einfluß des Äthylalkohols auf die Viskosität der Lösungen osogener Kolloide.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 1125, 1938); **Der Einfluß der Alkoholkonzentration auf die Stabilität der Lösungen osogener Kolloide.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 1127, 1938.)

Bei Alkoholzusatz fällt die relative Viskosität wässeriger Agarlösungen stetig mit steigender Alkoholkonzentration. Ihre optische Dichte steigt zunächst rasch an; jenseits einer Alkoholkonzentration von 2,5 Proz., bei der ein Teil des Kolloides ausflockt, fällt sie wieder ab, bleibt dann über einen weiten Konzentrationsbereich konstant, um erst bei sehr hohen Alkoholkonzentrationen (60—80 Proz.) weiter abzusinken. Die Autoren geben folgende Deutung: Der Alkoholzusatz vermindert in fortschreitendem Maße die Hydratation der Teilchen und damit die Stabilität der Lösungen; jedoch kommt es in Gegenwart mäßiger Alkoholkonzentrationen (3—40 Proz.) infolge der Unterdrückung der Hydratationskräfte zu einer teilweisen Aufspaltung der Mizellen und Vergrößerung der Teilchenzahl; erst bei starkem Alkoholgehalt überwiegt dann wieder die Zusammenballung der Teilchen. P. M.

Cluzet, J., und P. Ponthus, **Die Wirkung der radioaktiven Emanationen auf eiweißhaltige Medien.** (Arch. Physique biol. **14**, 5, 1937.)

Die durch Bestrahlen einer Lösung isoelektrischer Gelatine mit Radium- oder Thoriumemanation bewirkten Veränderungen sind äußerst komplizierter Natur. Der Brechungsindex ändert sich nicht, die elektrische Leitfähigkeit wächst an, das p_H, die optische Dichte und die Viskosität nehmen ab, und der aus diesen beiden letzten Größen berechnete Boutaric'sche Faktor ω (Bull. Soc. chim. France **49**, 389, 1931), der ein Maß der Teilchenzahl darstellt, bleibt konstant. Verff. schließen aus diesen Beobachtungen auf eine einerseits chemische (Desaminierung), anderseits physikochemische Einwirkung (Veränderung der Teilchenladung, Abnahme der Teilchengröße, teilweise Ausflockung.) P. M.

Cluzet, J., und P. Ponthus, **Der Einfluß der Teilchenhydratation auf die Stabilität der Lösungen lyophiler Kolloide.** (Arch. Physique biol. **14**, 268, 1937.)

Veröffentlichung wesentlich gleichen Inhalts wie die kürzlich referierten Mitteilungen in C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 1125, 1127 (1938). Viskositäts- und Lichtabsorptionsmessungen ergeben, daß Alkoholzusatz die Hydratation der Teilchen wässeriger Agarlösungen vermindert. Bei mittleren Alkoholkonzenzentrationen kommt es, den Verff. zufolge, außerdem zu Spaltungen und infolgedessen zu Vermehrung der Teilchen. Die Dehydratation allein genügt nicht, um Ausflockung herbeizuführen; immerhin vermindert sie wesentlich die Stabilität des Kolloids, so daß nun sehr geringe Elektrolytmengen Flockung bewirken. P. M.

Vlès, F., **Das Problem der molekularen Stabilität als Funktion des p_H.** (Arch. Physique biol. **14**, 281, 1937.)

Zu kurzem Referat ungeeignete Übersicht über den Einfluß des p_H auf Drehungsvermögen und Ultraviolettspektrum der Körper. Verf. zieht aus den an-

geführten Ergebnissen den Schluß, daß die physikochemischen Eigenschaften der Moleküle, entgegen den früheren starren Vorstellungen, mit dem p_H und dem r_H stark variieren können. P. M.

Thévenet, S., **Einfluß der Elektrolyte auf die Viskosität eines Ferrihydratsols.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 68, 1938.)

Die Veränderungen, die die Viskosität eines Ferrihydratsols durch Elektrolytzusatz erleidet, sind von der Natur des zugesetzten Kations weitgehend unabhängig; bei den Anionen steigt die Wirksamkeit mit der Wertigkeit. Die einwertigen Anionen vermindern zunächst die Viskosität, die dann durch ein Minimum geht und wieder ansteigt. Bei den mehrwertigen Anionen, für die zwei Ausflockungszonen bestehen, verhält sich die Viskosität im unterhalb der ersten Flockungszone gelegenen Konzentrationsbereich ebenso; in dem zwischen den beiden Flockungszonen gelegenen Gebiet bewirken sie zunächst einen abermaligen Abfall der Viskosität, dann ein zweites Minimum und schließlich einen neuen, sehr steilen Anstieg zu unendlichen Werten, die den Beginn der zweiten Ausflockung kennzeichnen. P. M.

IV. Methoden, Apparate und Analyse.

Girard, P., und N. Marinesco, **Ultrasonore Zentrifuge.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 2000, 1938.)

Verff. beschreiben eine auf dem Prinzip des Henriot-Huguenard'schen Rotors beruhende Ultrazentrifuge, bei der mittels einer piezoelektrischen Quarzplatte das Zentrifugiergut während der Ausschleuderung gleichzeitig der Einwirkung von Ultraschallwellen unterworfen werden kann. Dank der zellzerstörenden Wirkung dieser letzteren kann das Gerät dazu dienen, aus Geweben und Zellen Fermente, Hormone, Virusarten usw. in einem Arbeitsgang ohne Schädigung und ohne Temperaturerhöhung zu isolieren. P. M.

Païc, M., **Über eine Glaselektrode für Differentialtitrationen.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 151, 1938.)

Beschreibung einer einfachen Anordnung aus zwei Glaselektroden, die die gleichzeitige Aufnahme von absoluten und Differentialtitrationskurven gestattet. P. M.

Heller, W., und E. Vassy, **Optische Untersuchung der isothermen und nichtisothermen Solgeltransformation.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 157, 1938.)

Nach E. Heymann (Trans. Faraday Soc. **31**, 846, 1935; **32**, 1, 1936) geht die anisotherme Gelbildung mit einer Veränderung der Hydratation einher, während bei der isothermen Gelerstarrung eine solche Veränderung nicht eintritt. Jedoch erfolgt bei Abkühlung eines thixotropen Gelatinesols die Erstarrung schon, ehe die Veränderung der Lichtdurchlässigkeit (die von den Verff. als Maß der Hydratation angesehen wird) sich vollständig oder auch nur weitgehend ausgebildet hat, während anderseits die durch Schütteln und nachfolgende Ruhe bewirkten Änderungen des Aggregatzustandes eines derartigen, schon seit einiger Zeit erstarrten Gels die Lichtabsorption völlig unbeeinflußt lassen. Die Verff. schließen daraus, daß die isotherme und die anisotherme Gelbildung sich nur durch die Geschwindigkeit des Ablaufs voneinander unterscheiden und daß die im erwähnten Beispiel angeführten Verschiedenheiten nur daher rühren, daß bei der zuerst beobachteten Gelbildung durch Abkühlung die übrigen physikochemischen Eigenschaften (im Sonderfall die Hydratation) noch nicht im Gleichgewicht waren. P. M.

Balozet, L., **Adsorption des Schafblatternvirus an Aluminiumhydroxyd. Virulenz des Komplexes. Anwendung zur Impfung.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 349, 1938.)

Aluminiumhydroxyd adsorbiert das Schafblatternvirus quantitativ aus seinen Lösungen. Das Virus, dessen Virulenz dabei auf etwa ein Zehntel des Ausgangswertes absinkt, ist so fest gebunden, daß es durch physiologische Kochsalzlösung und durch Phosphatlösungen nicht eluiert werden kann. Das adsorbierte Virus kann zur Impfung Verwendung finden. P. M.

Cannon, M. R., und M. R. Fenske, **Viskositätsmessung.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 297, 1938.)

Besprechung der Arbeitsweise und Meßgenauigkeit von Viskosimetern nach Ostwald und Vergleich mit anderen Typen von Viskosimetern. Pr.

Waterman, R. E., J. Leutritz und C. M. Hill, **Chemische Studien über Holzkonservierung.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 306, 1938.)

Einfache Laboratoriumsanordnung zur Prüfung der Widerstandsfähigkeit chemisch imprägnierter Hölzer gegen den Angriff von Mikroorganismen. In ein Wasser enthaltendes Konservenglas wird ein zweites Glas mit dem geimpften Testblock eingesetzt. Pr.

Würth, K., **Die Untersuchung von Bild- und Anstrichschichten.** (Chemiker-Ztg. **62**, 589, 1938.)

Zur Prüfung des inneren Aufbaues von Farbschichten an Bildern und Anstrichflächen und zur Ermittelung von Schadenursachen sind solche Prüfungen nötig. Maltechnische Rezepte lassen sich auf diesem Wege nachprüfen. An neueren Hilfsmitteln werden besonders die Lumineszenz- und die Röntgen-Analyse besprochen. Bei Anstrichprüfungen ist die Untersuchung der bemalten Oberfläche ebenso wichtig wie diejenige des Anstriches selbst. Fleckenbildung auf Anstrichen kann von Mikroorganismen herrühren. Die Hygroskopizität von Anstrichen kann für die Haltbarkeit von großem Einfluß sein. Pr.

V. Mineralogie und Agrikulturchemie.

Howell, B. F., und Ch. Lochman, **Vorkommen von Bleiglanz im kambrischen Kalkstein der mittleren und westlichen Vereinigten Staaten.** (Bull. Wagner Free Inst. Sci. **13**, 1, 1938.)

Wahrscheinlich war eine außerordentlich langsame Sedimentation Ursache für die primäre Anreicherung des Bleiglanzes (PbS), Sphalerits (ZnS) und Glaukonits. Die Mitwirkung der Organismen ist noch nicht geklärt. R. E. Lg.

Bricard, J., **Studium der Höfe in den natürlichen Nebeln auf dem Gipfel des Puy de Dôme.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1036, 1938.)

In einem Hof, der durch einen Nebel von weniger als 8 μ Tropfenradius bewirkt wird, fällt die Lichtintensität vom Mittelpunkt gegen die Peripherie hin stetig ab. Sobald jedoch der Tropfenradius 10 μ übersteigt, treten im Hof Ringbildungen auf. P. M.

VI. Biochemie und Medizin.

Northen, H. T., **Untersuchungen protoplasmatischer Strukturen an Spirogyra I.** (Protoplasma **31**, 1, 1938.)

An zentrifugierten Spirogyra-Fäden ist empirisch als Beziehung der Bewegungsgeschwindigkeit v der Chloroplasten

$$v = k\,(c - c_0)$$

erhalten worden (hierin k eine Konstante, c_0 die Grenzgeschwindigkeit beginnender Bewegung, bei einer bestimmten Art z. B. 75,6fache Beschleunigung, c die angewandte Zentrifugalbeschleunigung). Insofern die Kurven der beobachteten Bewegungsgeschwindigkeiten gegen die angewandte Beschleunigung nicht durch den 0-Punkt des Koordinatennetzes gehen, ergibt sich eine Ähnlichkeit mit Viskositätskurven anomaler Flüssigkeiten. —r.

Northen, H. T., und Frau R. T., **Untersuchungen protoplasmatischer Strukturen an Spirogyra II.** (Protoplasma **31**, 9, 1938.)

Bei wiederholter Bewegung der Chloroplasten mittels Zentrifugierens der Zelle nimmt die Bewegungsgeschwindigkeit zu, die scheinbare Viskosität also ab, woraus auf die Natur des Zytoplasmas als einer elastischen Flüssigkeit geschlossen wird. Die Veränderungen der zum Bewegen der Chloroplasten erforderlichen Zentrifugalbeschleunigungen bei Abtöten durch Verwunden, Erhitzen oder Einwirkung von 50 proz. Alkohol werden in ähnlicher Weise gedeutet. [Versuche und übereinstimmende Schlußfolgerungen von H. Pfeiffer — s. Kolloid-Z. **78**, 368; **83**, 238 (1938) — sind den Verff. unbekannt.] —r.

Scheminzky, F., **Zur „Physiologie" der Traubeschen Ferrozyankupferzelle.** (Protoplasma **31**, 69, 1938.)

Neben dem Appositionswachstum an der Zellspitze gibt es im Zusammenhange mit dem Altern der Niederschläge (ihrer Dispersionsvergröberung) ein regenerativ tätiges Intussuszeptionswachstum, das zu Flächenvergrößerung, Dickenzunahme und Farbänderung der Membran führt. Der Entwicklungsverlauf (normales Wachstum vorwiegend durch Apposition, Degeneration unter wesentlicher Mitwirkung von Intussuszeption und Zellzerfall mit verminderter Regeneration) wird durch viele Faktoren beeinflußt: Kristallgröße und -beschaffenheit, Konzentration der Sulfatlösung, Licht und Temperatur, chemische Stoffe (Dextrose, Rohrzucker, Glyzerin), galvanischer Strom. Der eben gebildete Niederschlag ist nur beschränkt wasserdurchlässig, die Zelle vorgeschrittenen Alters semipermeabel, das Endstadium völlig durchlässig; die zunehmende Permeabilität wird eine Zeitlang durch regenerative Intussuszeption kompensiert. Das seit M. Traube bekannte geotropische Wachstum erklärt sich daraus, daß die Richtung des Längenwachstums durch die am langsamsten alternde, d. i. an der regenerativ am wenigsten verstärkten Stelle der Zellwand bestimmt wird, wobei die Membrandicke abhängt von der Zeit seit Beginn der Abscheidung und der Konzentration der wirksamen Ionenpaare. —r.

Scheminzky, F., **Wirkung des Gasteiner Thermalwassers auf Entwicklung und Altern der Ferrozyankupferzelle.** (Protoplasma **31**, 136, 1938.)

Bei Verwendung von Gasteiner Thermalwasser als Lösungsmittel des Sulfats lassen sich die in der vorigen Arbeit (ebd. S. 69) unterschiedenen Alterungsvorgänge (Dispersitätsvergröberungen) hemmen und die Lebensdauer der Zelle bis um 38 Proz. steigern. Die Wirkung beruht nicht auf den vorhandenen festen Stoffen, der alkalischen Reaktion oder der gelösten gasförmigen Emanation, sondern wahrscheinlich auf nur in Spuren vorhandenen, erst durch neuere Analysenverfahren erfaßbaren chemischen Bestandteilen. —r.

Harris, E. E., E. A. Parker, E. C. Sherrard, und G. L. Clark, **Eine Röntgenstrahlenuntersuchung des Lignins und seine Bedeutung für die Struktur der lebenden Materie.** (Biodynamica **1938**, Nr. 31.)

Diese Zusammenfassungen genauer Vermessungen an zahlreichen Substanzen, die zu 8 Gruppen (schwefelsaure, Methanol-, lösliche, methylierte schwefelsaure, oxydierte, nitrierte Lignine und Ligninschwefelsäure) geordnet werden, ergeben scharfe Beugungslinien von 10^{-4} bis 10^{-6} cm und breite Bänder von $3 \cdot 10^{-7}$ bis 10^{-6} cm. Es dürfte sich meistens um Teilchengrößen um $5 \cdot 10^{-7}$ cm handeln, neben denen je nach der Fraktion in wechselnder, aber geringer Zahl größere und kleinere vorkommen. Die Abstände werden durch Einführung neuer Gruppen, wenig aber nur durch Oxydieren verändert. —r.

Seifritz, W., **Die Struktur der lebenden Materie.** (Biodynamica **1938**, Nr. 32.)

Die Kenntnis der Struktur bildet die Voraussetzung für jene der Funktion. Behandelt wird die Ablösung der Altmann'schen Suspensionstheorie und die Fortbildung der Emulsions-, Netz-, Fibrillar- und Mizelltheorien zu den heutigen Sol-, Emulsions- und Geltheorien; besprochen werden ferner die Bedeutung einzelner chemischer Bausteine, Möglichkeit und Vorbedingungen elastischen Verhaltens, der hohe Wassergehalt, die Thixotropie usw. Dem Phaneroplasma (mikroskopisch dispergierte Kügelchen) gegenübergestellt wird das selbst zweiphasige, optisch leere Dispersionsmedium, das nach Ch. Spierer wieder unterteilt werden kann in Nemato- und Hygroplasma, den visko-elastischen (fibrillaren) und wässerigen Anteil (Bedeutung chemischer, röntgenanalytischer und polarisationsoptischer Untersuchungen). —r.

Weismann, O., **Eine theoretische und experimentelle Kritik der „bound water-Theorie".** (Protoplasma **31**, 27, 1938.)

H. Walter's Frage nach dem Unterschied zwischen echten Lösungen und Kolloiden, der bei letzteren die Annahme „gebundenen Wassers" rechtfertigen würde, bildet das Ziel dieser Nachprüfung aller für Kolloide vorgeschlagenen Methoden nicht nur auf jene, sondern auch auf echte Lösungen. Bei den auf die spezifische Schmelzwärme des Eises und die spezifische Volumzunahme gefrierenden Wassers gegründeten kalorimetrischen und dilatometrischen Proben auf das unter bestimmten Umständen entstehende Eis, aber auch bei den auf Beeinflussung der wasserhaltigen Systeme durch molekularlösliche Stoffe gerichteten kryoskopischen, Dampfspannungs- (A. V. Hill), plasmolytischen (J. Levitt und G. W. Scarth) und chemisch-analytischen Methoden (T. G. Mason und E. Phillis) ergibt sich ebenso wie bei dem Ultrafiltrationsverfahren nach D. M. und M. M. Greenberg, daß die bisherigen Angaben eines unterschiedlichen Verhaltens kolloider und echter Lösungen der experimentellen Kritik nicht standhalten, daß also kein Grund für die Annahme „gebundenen" Wassers

neben „freiem" besteht. Das gebundene Wasser ist manchmal das gegen wasserentziehende Kräfte festgehaltene und dann in der Menge abhängig von jenen Kräften (kalorimetrisches, dilatometrisches und D. R. Brigg's kryoskopisches Verfahren); gleichfalls von den Versuchsbedingungen und teilweise von der rechnerischen Auswertung abhängig sind die Ergebnisse nach R. Newton's und R. A. Gortner's kryoskopischer Methode, nach dem Dampfspannungs-, dem plasmolytischen und dem dilatometrischen Verfahren E. Lebedincew's; bei den chemisch-analytisch bestimmten Werten handelt es sich um die Untersuchung des festen Quellkörpers der Pflanze zu einzelnen Lösungsbestandteilen des Zellsaftes. Trotz Ablehnung des Begriffes wird doch manchen der angegebenen Methoden Wert beigemessen bei Unterscheidung von Kälte- und Dürreresistenz oder bei Untersuchung im Zellsaft gelöster Körper oder des pflanzlichen Quellkörpers. —r.

Sander, F., **Die atypischen Bakterienformen unter besonderer Berücksichtigung des Problems bakterieller Generationsvorgänge.** (Erg. Immun.forschg **21**, 338, 1938.)

Wie schon Pfeffer betont hatte, sind die Nukleoproteide nicht auf den Kern beschränkt. Nach Tischler (1923) liefern die Phosphatide des Zytoplasmas vielleicht das Material zur Bildung der Nukleinsäuren. Aus ihnen ergänzt sich dann die Kernsubstanz während ihres Wachstums oder ihrer Teilung. Es ist deshalb nicht möglich, auf Grund der nachgewiesenen Nukleoproteid-Zusammensetzung eines strittigen Zellinhaltgebildes auf seine Kernnatur zu schließen. Auch die Färbung nach Feulgen kann zu Fehlschlüssen führen.

Zur Analyse von Zellinhaltstrukturen ist die Unterscheidung der Quellungen durch intermolekulare und durch intermizellare Wasserbindung oft besser geeignet als die Färbung.

Atypische Bakterien können in amorpher Form auftreten. Daraus kann sich die normale Struktur entwickeln. Die Zelle ist nicht die kleinste Einheit des Lebenden.

Viele Vergleiche zwischen Lebendem und Nichtlebendem werden gezogen. In beiden Gebieten ist die Unterscheidung zwischen dem Amorphen und dem Kristallisierten notwendig. Allotrope Umwandlungen, Übersättigung und Keimwirkung spielen auch im Lebenden eine wichtige Rolle. R. E. Lg.

Binet, L., und R. Piédelièvre, **Das Gerinnungsvermögen getrocknet aufbewahrten Blutes.** (C.R. Séances Soc. Biol. **128**, 14, 1938.)

Rasch nach der Entnahme auf —180° abgekühltes und dann im Eisschrank aufbewahrtes Blut gerinnt, sobald es wieder auf Laboratoriumstemperatur gebracht wird. Läßt man den bei —180° gefrorenen Block im Eisschrank austrocknen, so gerinnt eine Lösung des so erhaltenen roten Pulvers in Kochsalzlösung bei Temperaturen über 0° ebenfalls, jedoch erst nach 30 bis 45 Minuten. P. M.

Achard, G., **Über die Veränderung der Leitfähigkeit einer in einem Viskosimeter befindlichen Erythrozytensuspension in der Nachbarschaft der Kapillarrohrenden während der Bewegung der Suspension durch das Rohr.** (C. R. Séances Soc. Biol. **128**, 106, 1938.) — **Der Einfluß des p_H auf die Leitfähigkeit einer durch ein Kapillarrohr ausfließenden Erythrozytensuspension.** (C. R. Séances Soc. Biol. **128**, 108, 1938.)

Die Leitfähigkeit einer in einem Kapillarviskosimeter befindlichen Suspension intakter oder hämolysierter Erythrozyten ist verschieden, je nachdem die Flüssigkeit sich in Ruhe oder in Bewegung befindet. Die beim Fließen beobachteten Abweichungen der Leitfähigkeit vom Ruhewert hängen von der Ausflußgeschwindigkeit, der Weite der Kapillare, der Dichte der Suspension und dem Ort der Messung ab: die am oberen und unteren Ende der Kapillare auftretenden Ausschläge sind nicht identisch. Sie lassen sich nicht durch lokale Variationen der Zahl der suspendierten Elemente erklären. Das Suspensionsmittel allein zeigt das Phänomen nicht. Die Untersuchungen über den Einfluß des p_H auf die Veränderung der Leitfähigkeit beim Fließen ergeben, daß die Erscheinung sich um so stärker ausprägt, je kleiner die Pufferkapazität der Suspension ist. P. M.

Reiss, P., und J. Nordmann, **Das p_H der Linse beim Naphthalinstar des Kaninchens.** (C. R. Séances Soc. Biol. **128**, 111, 1938.)

Der Beginn des Naphthalinstars des Kaninchens ist durch ein Absinken des p_H der Linsensubstanz gekennzeichnet. Erst wenn die sichtbare Trübung schon eingesetzt hat, steigt das p_H wieder an und erreicht in der Folge übernormale Werte. Die Experimente in vivo stehen demnach in gutem Einklang mit den Versuchen über den Einfluß des p_H und des Redoxpotentials auf die Ausflockung der Linsensubstanz in vitro. P. M.

Czarnecki, E., **Lymphagoge Wirkung der Farbstoffe, der Tusche und der kolloiden Metallösungen.** (C. R. Séances Soc. Biol. **128**, 119, 1938.) — **Shock nach Farbstoffeinspritzungen. Rolle des retikulo-endothelialen Systems.** (C. R. Séances Soc. Biol. **128**, 122, 1938.)

Intravenöse Einspritzung von Tusche, kolloiden Farbstoffen und Metallen vermehrt den Fluß und den Eiweißgehalt der Lymphe und erzeugt Shocksymptome. Verf. führt diese Erscheinungen darauf zurück, daß die kolloiden Substanzen dank einer spezifischen Affinität zum retikulo-endothelialen System dessen Aktivität erhöhen, was eine Steigerung der Permeabilität der Kapillaren zur Folge hat. P. M.

Nordmann, J., und H. Vertruyen, **Das Redoxpufferungsvermögen der Linse nach Einwirkung von Askorbinase.** (C. R. Séances Soc. Biol. **128**, 410 1938.)

Die Askorbinase vernichtet das Redoxpufferungsvermögen der Linsensubstanz. Daraus ist zu schließen, daß dieses an die Gegenwart von Vitamin C gebunden ist. P. M.

Abraham, L., **Über das Verhalten der Eiweißsubstanzen in Gegenwart koagulierender Säuren.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 750, 1938.)

Aus der vergleichenden Untersuchung der Eiweißfällung durch Salpetersäure, Trichloressigsäure und Phosphorwolframsäure als Funktion der fortschreitenden p_H-Änderung ergibt sich, daß die beiden erstgenannten Säuren erst dann zur Ausfällung führen, wenn das p_H des Reaktionsgemisches unter den isoelektrischen Punkt des betreffenden Eiweißkörpers abgesunken ist. Die Ausfällung entspricht demnach für diese beiden Säuren der Bildung unlöslicher Salze mit Eiweißkation. Die Ausfällung durch Phosphorwolframsäure ist davon grundsätzlich verschieden; sie beginnt beim Zusatz des ersten Säuretropfens, auch wenn das p_H der Lösung noch weit oberhalb des isoelektrischen Punktes liegt. P. M.

Wajzer, J., **Analyse der glykolytischen Wirkung des Adrenalins.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 828, 1938.)

Die durch Adrenalin bewirkte Steigerung der Glykolyse im Froschmuskel und in der Leber beruht darauf, daß das Adrenalin die im Desmoglykogen vorliegende Bindung des Glykogens an Eiweißkörper sprengt und damit die Menge des Glykosesubstrats vermehrt. P. M.

Delage, B., **Vergleich der Extrahierbarkeit der Lipoide aus den Globulinen und den Albuminen des Blutserums.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 892, 1938.)

Die Lipoide sind an die Globuline des Serums weitaus fester gebunden als an die Albumine. Immerhin ist die Bindung wenigstens eines Teiles der Lipoide an die Albumine genügend fest, um der Extraktion durch Äther-Alkohol in der Kälte zu entgehen. P. M.

Boutaric, A., und M. Roy, **Über die Bedeutung der Rolle der molekularen Streuung für das Absorptionsvermögen des Serums für Lichtstrahlungen.** (Bull. Soc. Chim. biol. **20**, 923, 1938.)

Untersucht man die Absorption der Strahlungen der verschiedenen Wellenlängen des sichtbaren Spektrums durch hämoglobinfreies Serum, so findet man, daß oberhalb einer Wellenlänge von 530 mμ (unterhalb derer die Verhältnisse durch die Anwesenheit von Gallenfarbstoffen usw. kompliziert werden) die optische Dichte umgekehrt proportional der vierten Potenz der Wellenlänge ist. Nach dem Raleighschen Gesetz geht daraus hervor, daß die Absorption im wesentlichen auf die Streuung des Lichtes durch die kolloiden Moleküle des Serums zurückzuführen ist. Erhitzen des Serums auf 60° läßt die Absorption im ganzen Spektralbereich gleichmäßig ansteigen, was auf eine Vergrößerung des Volumens der einzelnen Teilchen hinweist. P. M.

Doladilhe, M., **Die Antikörpereigenschaft des Hämolysins wird von einer aus dem hämolytischen Serum isolierbaren Substanz ausgeübt.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 787, 1938.)

Verf. hatte früher mitgeteilt (C. R. Acad. Sci. **204**, 451, 1937), daß das Hämolysin sich in dem von ihm beschriebenen „viskösen Eiweißkörper" des Serums befindet. Es ist ihm nun gelungen, es von diesem abzutrennen. P. M.

Macheboeuf, M., und F. Tayeau, **Über den Zustand der Lipoide und des Cholesterins im Blutserum; Zerstörung gewisser Lipoideiweißzenapsen und Freimachung ihrer Lipoidsubstanzen durch eine Seife.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 860, 1938.)

Die wasserunlöslichen Lipoide und Sterole sind im Serum in Form von Zenapsen, d. h. an die Eiweißkörper gebunden, gelöst. Läßt man eine Seife (Natriumoleat) auf Serum einwirken, so wird ein großer Teil dieser Bindungen gelöst und die betreffenden Lipoide fallen aus. P. M.

Rousseaux, E., **Ein an nicht dialysierbare Eiweißkomplexe des Blutes und des Harns Krebskranker gebundenes Melanin.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 949, 1938.)

Aus dem Blut und dem Harn Krebskranker läßt sich ein an Eiweißkörper gebundenes Melanin isolieren, dessen Menge der Schwere des Krankheitszustandes entspricht. Es spielt keine ursächliche Rolle, sondern ist nur ein Symptom. P. M.

Cerf-de Mauny, H., **Studium der Löslichkeit des Cholesterins in dem mit Saponin versetzten Blutserum in vitro.** (C. R. Soc. Séances Biol. **127**, 272, 1938.)

Cholesterinzusatz erhöht, Saponinzusatz vermindert die Serumviskosität. Die Saponine erhöhen schon in geringen Konzentrationen die Löslichkeit des Cholesterins im Serum; diese Eigenschaft der Saponine ist ohne Beziehung zu ihrem Hämolysevermögen und beruht wahrscheinlich auf der Bildung von im Serum löslichen Saponincholesterinkomplexen. P. M.

Gratia, A., und P. Nélis, **Die Ultrazentrifugierung des Staphylotoxins.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 350, 1938.) — **Die Ultrazentrifugierung des antistaphylotoxischen Serums.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 840, 1938.)

Das Staphylotoxin läßt sich durch Ultrazentrifugierung nicht anreichern, sondern wird sogar dabei zerstört. Im Gegensatz dazu setzt sich das Staphylokokken-Antitoxin im Ultrazentrifugenfeld deutlich ab. P. M.

Jonnard, R., **Prinzip der Titration der Antigene und Antikörper mittels Interferenzrefraktometrie.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 418, 1938.)

Beim Mischen von Antigenen und Antikörpern in verschiedenen Proportionen bilden sich Refraktionsminima aus, deren genauere Untersuchung zu einer Titrationsmethode dieser Körper führen kann. P. M.

Ambard, L., und S. Trautmann, **Ungleiche Verteilung der Chlor- und Natriumionen in Eier-Eiweißlösungen.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 426, 1938.) — **Faktoren der Verteilung der Cl- und Na-Ionen in Eier-Eiweißlösungen.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 428, 1938.)

Fortführung der früher (C. R. Séances Soc. Biol. **119**, 575, 1935) mit Deviller an Serum begonnenen Untersuchungen über den nichtlösenden Raum. Ambard deutet die wohlbekannte fortschreitende Cl'-Verarmung und $Na^{\cdot}$-Anreicherung bei der stufenweisen Ultrafiltration von Eiweißlösungen durch die Annahme, daß die in neutralem Milieu elektronegative Oberfläche der Eiweißmizellen Cl' abstößt und $Na^{\cdot}$ anzieht. Von der Voraussetzung ausgehend, daß die dabei wirksamen Kräfte dem Quadrat der Entfernung umgekehrt proportional sind, leitet er eine Formel ab, deren Ergebnisse mit den experimentellen Resultaten bis auf 2 Proz. übereinstimmen. Leider trägt er dabei der Tatsache nicht Rechnung, daß seine Befunde sich mindestens ebenso zwanglos durch das Donnan-Gleichgewicht erklären lassen. P. M.

Derrien, Y., **Die Kochsalz- und Glukoseverteilung zwischen dem Plasma und dem Glaskörper bei Octopus vulgaris Lmk. und Sepia officinalis L.** (C. R. Séances Soc. Biol. **127**, 1011, 1938.)

Bei den Zephalopoden sind die Verteilungskoeffizienten des Kochsalzes und des Zuckers zwischen Glaskörper und Hämolymphe identisch und praktisch gleich 1: die Eiweißmoleküle der Hämolymphe sind so groß, daß sie auf die Verteilung der diffusiblen Bestandteile so gut wie keinen Einfluß haben. P. M.

VII. Technische Kolloidforschung

b) Metallurgie.

Wark, J. W., und A. B. Cox, **Die physikalische Chemie der Schwimmaufbereitung. IX. Die Adsorption von Xanthogenaten durch aktivierte Kohle und Graphit und ihre Beziehung zur Theorie der Schwimmaufbereitung.** (J. physic. Chem. **41**, 673, 1937.)

Verff. fanden, daß die Schwimmfähigkeit der Aktivkohle durch Amylxanthat verbessert wird, während Äthylxanthat nur schwache Wirkung zeigt. Zusatz von Natriumzyanid zu den Lösungen zeigte keinen ausgesprochenen Einfluß auf die an Kohle adsorbierte Menge von Äthylxanthat. Kupfersulfat und Äthylxanthat gemeinsam bewirkten eine gute Schwimmfähigkeit der Kohle, was wahrscheinlich auf die Bildung eines Dixanthogenates zurückzuführen ist. Pe.

Siedler, P., und E. Wagner, **Der Zusammenhang zwischen dem Randwinkel und der Schwimmfähigkeit oxydischer Mineralien.** (Metall u. Erz **35**, 110, 1938.)

Unter Anwendung des Blasenhaftverfahrens zur Bestimmung des Randwinkels an oxydischen Mineralien, wie Kalkspat und Flußspat, wird einerseits der Einfluß der Konzentration, der Oberflächenspannung, der Einwirkungszeit und der Temperatur der Sammlerlösung (Seifenlösungen), anderseits der Einfluß der Vorbehandlung des Schliffes sowie der Löslichkeit der Mineralien auf die Ergebnisse des Verfahrens untersucht und besprochen. Unter den bei der Schwimmaufbereitung üblichen Bedingungen besitzen die oxydischen ebenso wie die sulfidischen Mineralien eine „natürliche Hydrophilie", d. h. der Randwinkel im Wasser ist stets Null. Der nach der Adsorption eines Sammlers gemessene Randwinkel ist im wesentlichen abhängig von dem Sammler (Adsorptum) und unter Berücksichtigung der Löslichkeit des Minerals unabhängig von der Natur des Minerals (Adsorbens). Aus der Ablösung des Oleatfilmes an Kalkspat in Wasser und der Form der Randwinkel bzw. Schwimmaufbereitungs-Kennlinien kann geschlossen werden, daß es sich bei der Bildung des Oleatfilmes um einen Adsorptionsvorgang und nicht um chemische Reaktion handelt. Die engen Beziehungen zwischen dem Randwinkel und den Ergebnissen der Schwimmaufbereitung, die schon an sulfidischen Erzen nachgewiesen sind, wurden auch an den oxydischen Mineralien festgestellt. Pe.

Finkey, J., **Über das Maximum der Adsorption.** (Mitt. berg- u. hüttenmänn. Hochschule Sopron **9**, 77, 1937.)

Verf. stellt eine neue Gleichung für die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration eines oberflächenaktiven Stoffes auf. Von der Tatsache ausgehend, daß die Oberflächenspannung σ bei einer bestimmten Konzentration c_1 einen niedrigsten Wert hat und bei größeren Konzentrationen wieder zunimmt, versucht Verf. für σ den Ansatz

$$\sigma = \sigma_1 + a\,(c_1 - c)^n, \text{ wobei } \sigma_1$$

die niedrigste Oberflächenspannung, c die Konzentration und a und n aus den Versuchen zu bestimmende Konstanten darstellen. Aus dieser Gleichung folgt nach dem Gibb'schen Theorem die folgende Beziehung zwischen Konzentration, adsorbierter Menge und Adsorptionsisotherme:

$$a = K \cdot c\,(c_1 - c)^{n-1}, \text{ wobei}$$

K eine neue Konstante bedeutet. Versuche mit bei der Schwimmaufbereitung benutzten Kiefernöllösungen und mit iso-Butylalkohol ergeben im Gegensatz zu der Freundlich'schen Beziehung weitgehende Übereinstimmung zwischen Theorie und Versuch. Pe.

Gerth, J., A. Baumgarten und W. Prüfer, **Ein Beitrag zur Schwimmaufbereitung von Eisenglanz.** (Metall u. Erz **34**, 616, 1937.)

Die Schwimmaufbereitung von Eisenglanz und seine Trennung von Pyrit gelingt, wenn in saurer Trübe mit Kaliumbenzylxanthat oder Naphthylamin zunächst der Pyrit ausgeschwommen wird, wobei der Eisenglimmer durch Kieselfluorwasserstoffsäure gedrückt wird, um darauf den Eisenglimmer mit Texapon oder Ölsäure auszuschwimmen. Schwierigkeiten bereitete die Korngröße über 0,15 mm sowie die Korngröße unter 53 μ, von denen keine Konzentrate mit gewünschten Mindestgehalten von 90 Proz. Fe_2O_3 zu erhalten waren, so daß schonende Zerkleinerung möglichst anzuwenden ist. Das beste Ergebnis ergab die Kornklasse von 0—0,1 mm, aus der bei einem 90proz. Metallausbringen ein Konzentrat von 94,8 Proz. Fe_2O_3 vollkommen frei von Schwefelkies erhalten wurde. Pe.

O'Meara, R. G., und G. D. Coe, **Aufbereitung von Schwerspat.** (Rep. of Investig U. S. Bur. of Mines **1937**, Nr. 3376.)

Neben den Versuchen zur Aufbereitung unreiner Schwerspathaufwerke verschiedener nordamerikanischer Herkunft durch Herdwäsche wurde die Schwimmaufbereitung dieser Rohschwerspate untersucht, wobei es vor allem darauf ankam, neben anderen verunreinigenden Mineralien, wie Kalkspat, Hämatit, Bleiglanz und Quarz den Flußspat zu entfernen, der bereits in Spuren den Schwerspat für die Lithoponeherstellung ungeeignet macht. Für Rohschwerspat mit viel Eisenoxyden wurden Wasserglas, Natriumoleat und Ölsäure verwendet, während für Rohschwerspat mit viel Flußspat mit Erfolg Emulsol X 1 (ein höheres Alkalisulfonat; Ref.) neben Wasserglas benutzt wurde. Ölsäure und Oleat waren für die Trennung von Schwerspat und Flußspat völlig ungeeignet. Pe.

Keck, W. E., und P. Jasberg, **Untersuchung der Schwimmaufbereitung von Gips.** (Min. Technolog. **1**, Nr. 1, 1937. Techn. Publ. Amer. Inst. Min. Met. Eng. Nr. 762.)

Natriumoleat und -palmitat sowie sulfonierte Natriumalkoholate mit 12—18 Kohlenstoffatomen erwiesen sich als gute Sammler für Gips. Bei Verwendung von Natriumoleat als Sammler wird Gips durch H_2SO_4, HCl, CaO und Na_2CO_3 gedrückt, während NaOH nur bei geringeren Konzentrationen drückend, bei höheren ($p_H > 12$) belebend wirkt. Dieselben Erscheinungen wurden bei Verwendung von Natriumoleylsulfat beobachtet, nur H_2SO_4 wirkt in seiner Gegenwart kaum. Bei Zusatz der üblichen Schäumer neben den erwähnten Sammlern wird die Schwimmaufbereitung des Gipses beträchtlich gefördert. Wasserglas drückt Gips schwach, stärker dagegen Schutzkolloide wie Gelatine und Gerbsäuren. Die oberste schwimmfähige Korngröße des Gipses liegt bei 0,43—0,35 mm; am besten schwimmen Korngrößen von 0,05—0,1 mm. Pe.

Mac Donald, W. T., **Ein brauchbares neues regelndes Schwimmittel für die Schwimmaufbereitung von Nichtsulfiden.** (Min. and Metallurgy **18**, 285, 1937.)

Verf. beschreibt die Möglichkeit, bei der Schwimm-

aufbereitung von Nichterzen mit Seifen eine bessere Trennung zu erreichen. Dazu wird Natriummetaphosphat als regelndes Schwimmittel benutzt, das schon in geringen Konzentrationen die Bildung von unlöslichen Erdalkali- und Schwermetallseifen verhindert. Das Metaphosphat drückt eine Reihe von Mineralien, während es gleichzeitig die Schwimmfähigkeit anderer verstärkt. Kalkstein wird besonders bei gleichzeitigem Zusatz von Eisensalzen gedrückt und Chromit durch gleichzeitigen Zusatz von Bleisalzen belebt. Auch bei der Schwimmaufbereitung von Tonen und Zinnstein sowie bei der Trennung von Witherit und Schwerspat, Kalkspat und Flußspat, Kalkspat und Scheelit hat sich die Verwendung des Metaphosphats bewährt. Pe.

Taggart, A. F., G. R. M. del Giudice, A. M. Sadler und M. Hassialis, **Öl-Lufttrennung von nichtsulfidischen und nichtmetallischen Mineralien.** (Min. Technol. **1**, Nr. 6, 1937.)

Verff. verfechten die sogenannte „chemische Theorie" der Schwimmaufbereitung für Sulfide sowie auch für nichtsulfidische Mineralien. Für die Schwimmaufbereitung oxydischer Mineralien verwendet man höhere Fettsäuren und ihre Alkaliseifen, die in Anwesenheit von Schwermetall- oder Erdalkalisalzen die entsprechenden schwerlöslichen Seifen bilden. Häufig wirken Ölsäure oder Oleat allein nicht so gut wie die gemeinsame Verwendung dieser Schwimmittel mit unpolaren Paraffinen. Verff. nehmen an, daß die Einwirkung der Fettsäuren und Seifen tiefer geht als bei Sulfiden. Daher bildet sich keine einmolekulare Schicht gerichteter Molekeln, so daß die Luftblasen nicht so leicht an dem Mineral haften können, während sie leicht an dem von Kohlenwasserstoffölen gebildeten Überzug haften.

Dem Einwand von Wark und Cox, daß Schwefel und Graphit mit Xanthat geschwommen werden können, ohne daß chemische Verbindungen entstehen, begegnen Verff. mit dem Hinweis, daß diese beiden Mineralien nur von solchen Schwimmitteln ausgeschwommen werden, in denen sie löslich sind. Xanthatähnliche Sammler können nur sammelnd auf diese Mineralien wirken, wenn sie infolge ihrer Zersetzung Stoffe bilden, welche Lösungsmittel für diese Mineralien sind.

Bei Anwesenheit von meist aus dem Abrieb der Zerkleinerungsgeräte stammendem Erzen und gewissen Schwermetallsalzen werden Silikate mehr oder weniger belebt, was Verff. auf die Bildung der entsprechenden Metallsilikate zurückführen. Durch Zusatz von Phosphaten, welche unlösliche Ferriphosphate bilden, kann die Belebung der Silikate verhindert werden. Pe.

c) Ton, Zement, Glas, Kohle, anorganische Farbstoffe.

Krüger, F., und V. Klein, **Entgasung von Glasschmelzen durch Schallwellen.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **71**, 59, 1938.)

Wie in Wasser bewirken Schallwellen und besonders Ultraschallwellen einen Übertritt von gelöstem Gas in die Bläschenform, die Vereinigung der so entstandenen oder vorher schon vorhanden gewesenen zu größeren Bläschen und deren Aufstieg. R. E. Lg.

Dietzel, A., **Vergleich des Verhaltens von Schwefel, Selen und Tellur im Glas.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **71**, 59, 1938.)

Wie in wässerigen Lösungen kommt Se in Glas in elementarem Zustand, als Selenid, Polyselenid, Selenit und Selenat vor. Für freien S ist ein niederer p_H-Wert als für Se nötig. Bei Te ist es umgekehrt. Freier S wird also nur in sauren, freies Te in etwas basischen Gläsern gefunden. In gewöhnlichen Gläsern sind Polyselenide und Polytelluride beständig, nicht aber die Polysulfide. Nur vom freien Te wird gesagt, daß er in kolloider Form auftrete. R. E. Lg.

Düsing, W. und A. Zincke, **Veränderung der Absorption ultraviolett durchlässiger Gläser.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **71**, 59, 1938.)

Die durch UV. eintretende Alterung ist nicht durch Übergang von Ferro- in Ferrieisen bedingt, sondern durch eine Veränderung der Glasmasse selbst. Bei dieser Alterung wird das Glas nur für bestimmte UV.-Strahlen undurchlässig, für andere aber durchlässiger. R. E. Lg.

Dietzel, A., **Untersuchungen über die Kohlengelbfärbung des Glases.** (Sprechsaal Keramik, Glas, Email **71**, 59, 1938.)

Die Angabe von K. Fuwa, daß kolloider Kohlenstoff die Gelbfärbung bedinge, stimmt nicht. Es handelt sich vielmehr um Schwefeleisen. R. E. Lg.

Machl, R., **Der Einfluß hochfeuerfester Zuschläge auf die Eigenschaften von Kapselmassen.** (Keramik u. Glas [russ.: Keramika i Steklo] **14**, 27, 1938.)

Es werden die Eigenschaften von Kapselmassen, denen Zuschläge von Andalusit, Zyanit, Korund und Karborund beigegeben wurden, untersucht. Die höchste Wärmebeständigkeit bei gleichzeitig genügender Festigkeit wird mit Karborundzuschlägen erreicht. An zweiter Stelle steht Korund. H.

Vanin, V. I., **Das Abkühlen von Glas.** (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi Fisiki] **8**, 615, 1938.)

Auf Grund der Arbeiten von S. E. Gauld und Hamptom (J. Soc. Glass Technol. **14**, 188, 1930) leitet Verf. für die Abkühlungsgeschwindigkeit h einer Glasplatte von der Dicke a die Formel

$$h = \frac{y_0}{a^2}\,[2\,(1-\delta)\,\lambda/E\,3{,}5VC\,60]^0\ \text{C/Minute}$$

ab. y_0 Spannung in der Mitte der Glasplatte, δ Poisson'scher Koeffizient, λ Wärmeleitfähigkeit, E Jungscher Modul, α Ausdehnungskoeffizient, C spezifische Wärme, V spezif. Volumen. Aus dieser Formel leitet Verf. für die günstigste Erhitzung von Glasplatten die Bedingung $h = 2^0/a^2$ C/Minute ab. H.

Asarow, K. P., und N. M. Sserdjakova, **Untersuchungen der Eigenschaften von Emailschlicker.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **11**, 257, 1938.)

Verff. kommen zu folgenden Schlüssen: Der Unterschied in den Herstellungsbedingungen zweier Emailschlicker führt zu einer Verschiedenheit ihrer Eigenschaften. Die Thixotropie des Schlickers hängt nicht nur von der Menge des zugesetzten K_2CO_3 ab, sondern auch von den bei der Vermahlung ausgelaugten Salzen. H.

Asarow, K. P., und N. Chartschenkowa, **Einfluß von Fluor und Aluminiumoxyd auf die Säurewiderstandsfähigkeit von Email.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **11**, 261, 1938.)

Verff. untersuchen den Einfluß des F und Al_2O_3-Gehalts auf die Säurefestigkeit (S.F.) dreier Emailsorten von folgender Mol.-Zusammensetzung: 0,87

Na_2O, 0,22 CaO, 0,12 Al_2O_3, 2,80 SiO_2, 0,25 B_2O_3, 0,15 F_2 (I), 0,70 Na_2O, 0,06 Al_2O_3, 0,30 CaO, 2,8 SiO_2, 0,15 F_2 (II), 0,87 Na_2O, 0,065 CaO, 0,056 ZnO, 0,06 Al_2O_3, 3,85 SiO_2, 0,55 B_2O_3, 0,75 F_2 (III).

Auf I und II übt eine Erhöhung des F-Gehaltes wenig Einfluß aus, in manchen Fällen wird die S.F. erhöht. Auf III ist der Einfluß größer. Der Gehalt an Al_2O_3 in I und III soll 0,12 Mol nicht übersteigen. Auf die S.F. von II wirkt eine Erhöhung des Al_2O_3-Gehaltes nicht ein. H.

Keler, E. K., **Zur Technologie der Herstellung hochwertiger Kaolinerzeugnisse.** (Feuerfeste Materialien [russ.: Ogneuporii] **1938**, 1367.)

Zur Herstellung von hochwertigen Kaolinerzeugnissen kann die Methode der nassen und halbnassen Formung verwendet werden. Man kann entweder hoch oder niedrig gebrannten Schamott verwenden. Herstellungsverfahren, Zusätze, Brenntemperatur usw. werden angegeben. H.

d) Photographie.

Emmermann, C., **Tannin in photographischen Entwicklern.** (Phot. Ind. **36**, 938, 1938.)

Tannin war als Zusatz zu Feinkornentwicklern empfohlen worden. Die zu erwartende Gerbung vermindere das Wachstum des Silberkorns.

Emmermann badet Gelatinefolie oder Filme einerseits in 0,5 Proz. Borax, anderseits in 5 Proz. Borax mit 0,1 Proz. Tannin. Letztere zeigten wider Erwarten eine stärkere Wasseraufnahme. Der Tanninzusatz wird deshalb verworfen. R. E. Lg.

Rabinowitsch, A. J., und Ss. W. Natansson, **Untersuchungen über die optische Sensibilisation der Silbersalze.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 434, 1938.)

Verff. untersuchen die Adsorptionsisotherme einiger sensibilisierenden (Eosin, Eritrosin) und einiger desensibilisierenden Farbstoffe (Bismarckblau, Methylenblau) auf pulverförmigem AgBr. Für Eosin wurde eine abnormale, stufenförmige Adsorptionsisotherme gefunden. (Bei niedriger Konzentration verläuft die Adsorption normal, erreicht bei mittleren Konzentrationen ihre Sättigung, um bei höheren Konzentrationen wieder anzusteigen.) Aus den Adsorptionsisothermen ist zu schließen, daß die Adsorptionswärme sehr klein ist. H.

g) Kautschukchemie.

Schabulin, A. N., **Ersatz von Schwefel durch Polysulfide.** (Leder-Schuh-Ind. [russ.: Koschewenno Obuwnaja Promyschlennost] 1938, Nr. 3, 57.)

Verf. empfiehlt, die Vulkanisation des plastischen Leders anstatt mit Schwefel mit Polysulfiden vorzunehmen. Zur Herstellung des plastischen Leders wird zuerst die Gummi-Pech-Mischung in die Maschine gegeben, dann CaO und darauf wird schließlich die Polysulfidlösung gegossen und Beschleuniger, Ruß und Lederabfälle zugesetzt. H.

Plotnikow, J. W., **Durchtränkung von Viskosin mit Kautschuklösung und synthetischem Latex.** (Leder-Schuh-Ind. [russ.: Koschewenno Obuwnaja Promyschlennost] 1938, Nr. 3, 58.)

Viskosin, das mit Kautschuklösung imprägniert ist, zeigt eine verkleinerte Wasserdurchlässigkeit, größere Elastizität und Haltbarkeit als unbearbeitetes Material. Zum Imprägnieren kann man auch künstliche Butadien oder Chloropren-Kautschuk oder ein Gemisch beider benutzen. Die kleinste Wasserdurchlässigkeit und Elastizität zeigt mit Chloropren-Kautschuk behandeltes Material. H.

Roelig, **Technische Anwendungen von Buna in der chemischen Industrie.** (Chem. Fabrik **11**, 281, 1938.)

„Perbunan" ist vielmals quellbeständiger als Naturkautschuk gegen Paraffinöle und andere Kohlenwasserstoffe, quillt aber immer noch sehr stark mit Aromaten und Chlorkohlenstoffverbindungen. Da Perbunan ein elektrischer Halbleiter ist, nimmt es keine großen Aufladungen an. Aus beiden Gründen ist Perbunan also beispielsweise brauchbar als Schlauchmaterial für Benzin. Für gewisse Kabelisolierungen ist Perbunan trotzdem gut verwendbar. Wegen seiner Beständigkeit gegen Alterung und gegen Deformation bei Schwingungen kann man Schwingungsisolierung von Maschinen mit Perbunan ausführen. Perbunan ist wesentlich weniger gasdurchlässig als Naturkautschuk. — „Buna S" ist in besonders hohem Maße alterungsbeständig und unempfindlich gegen Heißluft und Dampf. Es ist daher zu bevorzugen für Fahrzeugbereifung und für Dichtungen und Schläuche für Dampf und Heißwasser bis 130°. Pr.

i) Zellstoff, Zelluloid, natürliche und künstliche Textilfasern, plastische Massen.

Gavoret, J., **Der isoelektrische Punkt der Zellulose. Adsorption und Quellung.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1299, 1938.)

Die Leitfähigkeit stark verdünnter Pufferlösungen wird durch Einbringung einer konstanten Zellulosemenge am stärksten zwischen p_H 2,4 und 2,8 vermindert. Dieses Maximum der Widerstandserhöhung entspricht dem früher (C. R. Acad. Sci. **204**, 1643, 1937) mittels Untersuchung der Adsorption von Metallionen an Zellulose bestimmten isoelektrischen Punkt. Die Leitfähigkeit der Pufferlösungen nach vorübergehendem Kontakt mit Zellulose erweist sich ebenfalls nur in der unmittelbaren Umgebung dieses Punktes herabgesetzt. Deutung: Außerhalb der isoelektrischen Zone bindet die Zellulose außer Anionen oder Kationen eine gewisse Menge Wasser durch Quellung; die Leitfähigkeit der Lösung ändert sich infolgedessen wenig. Am isoelektrischen Punkt hingegen findet keine Quellung statt, sondern nur Bindung geringer Mengen von Kationen und Anionen; infolgedessen sinkt die Leitfähigkeit der Lösung ab. P. M.

Desmaroux, J., **Die Wirkung verdünnter Säuren auf Nitrozellulosen: Beobachtung sterischer Hemmung.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1483, 1938.)

Bei der (am Gewichts- und Stickstoffverlust gemessenen) Hydrolyse der Nitrozellulose sind die verschiedenen starken Säuren in äquivalenter Konzentration nicht von gleicher Wirksamkeit. Diese hängt wesentlich vom Anion der Säure ab; je räumlich kleiner das Anion ist, um so leichter kann das die Hydrolyse bewirkende H^+ in die Zwischenräume der Nitrozellulosestruktur eindringen. Dementsprechend ist die Salpetersäure, deren Anion eine flache Scheibe darstellt, wirksamer als die Salzsäure, deren Anion eine Kugel von einem der Dicke dieser Scheibe überlegenen Durchmesser bildet. Die Schwefelsäure schließlich, deren tetraedrisches Anion sehr viel größer ist als das der beiden anderen Säuren, ist fast völlig unwirksam. P. M.

Mathieu, M., und T. Petitpas, **Struktur und Löslichkeit denitrierter Nitrozellulosen.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1485, 1938.)

Man nimmt gewöhnlich an, daß die Löslichkeit einer Nitrozellulose in Äther—Alkohol von ihrem Nitrierungsgrad abhängt; in der Tat ist Dinitrozellulose restlos löslich, Trinitrozellulose hingegen fast völlig unlöslich. Verff. zeigen, daß die erwähnte Beziehung nichtsdestoweniger nicht besteht. Durch Denitrieren mittels verdünnter Säure kann man den Stickstoffgehalt von Trinitrozellulose auf den der Dinitrozellulose herabdrücken, ohne daß die Äther—Alkohol-Löslichkeit nennenswert zunimmt. Trotz der Denitrierung bleibt dabei das typische, von dem der Dinitrozellulose verschiedene Röntgenogramm der Trinitrozellulose erhalten, was dafür spricht, daß die Löslichkeit der Nitrozellulosen von ihrer Struktur abhängt. P. M.

Gavoret, J., **Adsorption und Quellung der α-Zellulose.** (C. R. Acad. Sci. **207**, 65, 1938.)

Die Leitfähigkeit verdünnter Pufferlösungen wird durch vorübergehenden Kontakt mit α-Zellulose aus Holz oder Baumwolle nur dann merklich vermindert, wenn ihr ursprüngliches p_H größer als 4,5 war. Gleichzeitig mit der Widerstandsvermehrung kommt es zu einer Abnahme des p_H. Diese Beobachtungen sind durch Adsorption von Kationen in Form von Hydroxyden an die α-Zellulose zu erklären. Das Quellungsvermögen der α-Zellulose scheint nicht mit der Reaktion zu variieren. Die aus verschiedenen Ausgangsmaterialien hergestellten α-Zellulosen verhielten sich in den Versuchen völlig gleich. P. M.

Seebach, F., **Über Phenolharze.** (Chemiker-Ztg. **62**, 569, 1938.)

Beschreibung von Laboratoriumsversuchen an Phenolharzen. Aus Kresol bildet man der Reihe nach das Resol, dann das Resitol und das Resit. Alkalische Katalysatoren veranlassen die Kondensation von 1 Mol Formaldehyd mit 2 Molen Phenol in der 2,4′-Stellung, saure Katalysatoren in der 4,4′-Stellung unter Bildung der betr. isomeren Dioxydiphenylmethane. Unter gewissen Bedingungen treten diese in kristalliner Form auf; auch bei der technischen Herstellung von Novolak sind sie nachweisbar. — Technisch ist das m-Kresol für die Gewinnung entsprechender Kondensationsprodukte am wertvollsten. Pr.

Brandenburger, K., **Glasklare Kunststoffe.** (Chemiker-Ztg. **62**, 571, 1938.)

Kurze Übersicht der wichtigsten, in Deutschland hergestellten Sorten: Celluloid, Cellon, Astralon, Mipolam, Plexiglas, Zellglas, Plexigum, Trolitul, ferner der Edelpreßharze. Pr.

Anonym, **Die Herstellung von Xylonite.** (Ind. Chemist **14**, 352, 1938.)

Baumwolle wird nitriert, mit Kampfer und Pigmenten gemischt und plastifiziert. Genaue, reich illustrierte Beschreibung des Arbeitsganges. Pr.

Kraemer, E. O., **Die Molekulargewichte von Zellulosen und Zellulosederivaten.** (Ind. Engng. Chem. Ind. Edit. **30**, 1200, 1938.)

Es besteht eine einfache Beziehung zwischen Molekulargewichten und Viskositäten bei Zellulosematerialien. Wenn technische Zelluloseprodukte verschiedene Viskositäten aufweisen, so handelt es sich um verschieden weiten Abbau der Zelluloseketten. Die Kettenlänge kann zwischen den Verhältniszahlen 1 und 10 wechseln. Durch Sedimentation in der Svedberg'schen Ultrazentrifuge findet man, daß die Molekulargewichte der Zellulosen nicht einheitlich sind, daß es sich aber nicht um stufenweise oder diskontinuierliche Übergänge handelt. Die zyklische Überführung von Zellulose in ihr Azetat und die Messung der Molekulargewichte und der Viskositäten ergibt einwandfrei, daß die gelösten Einheiten im wahren chemischen Sinne echte Moleküle sind. Pr.

Brauckmeyer, R., und F. Bühl, **Nachweis und Erkennung von Methylzellulosen (Tylose) auf Garnen und Geweben.** (Melliands Textilber. **19**, 518, 1938.)

Die wasserlöslichen Methyläther der Zellulose werden zum Schlichten von Garnen benutzt (Tylose TWA 25, 100, 600) und in der Zeugdruckerei als stabiles Verdickungsmittel (Colloresin); die alkohollöslichen (Tylose 4 S) als wasser- und waschbeständige Dauerappretur, besonders auf Baumwoll-, Zellwoll- und Kunstseidengewebe.

Ein leichter Nachweis ihrer Verwendung ist möglich durch ihre außerordentlich große Aufnahmefähigkeit von substantiven Farbstoffen aus sehr verdünnten (0,05 Proz.) Lösungen bei Zimmertemperatur, ohne Salzzusatz.

Beim Auflösen dieser Methylzellulosen in Wasser oder Alkohol läßt die mikroskopische Beobachtung eigenartige Quellungserscheinungen erkennen. Die „Perlenschnur" erinnert an die Bilder, die man bei der Quellung der Baumwollfaser in Kupferoxydammoniak sieht. Dabei ist als Ausgangsstoff nicht Baumwolle, sondern Sulfitzellstoff verwendet worden. Diese Struktur kommt demnach auch der Zellulosefaser des Holzes zu. Es wird gehofft, einmal hieran entscheiden zu können, ob solche Quellungsbilder nach M. Lüdke auf in den Fasern quergestellte Bauelemente zurückzuführen sind oder auf Ringe aus zusammengeschobener Kutikula. R. E. Lg.

Glikmann, S. A., **Über den Koagulationsmechanismus von Solen der Zelluloseester.** (J. physik. Chem. [russ.:Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 492, 1938.)

Verf. untersucht den Koagulationsmechanismus von Benzyl- und Nitrozellulosesolen. Die Menge des Koagulationsmittels, die man einem Organosol zusetzen muß, um Koagulation hervorzurufen, steigt mit zunehmender Temperatur ungefähr geradlinig an. Zur Untersuchung der Solvatation der Ester wendet Verf. eine dilatometrische Methode an. Bei der Zugabe von Alkohol zu einer benzolischen Lösung von Benzylzellulose beobachtet man eine Kontraktion, die mit zunehmender Alkoholmenge gleichfalls zunimmt. In den Systemen Benzylzellulose—Benzol—Alkohol, Benzylzellulose—Benzol—Benzin und Nitrozellulose—Azeton—Benzin, konnte bei der Koagulation keine Kontraktion beobachtet werden. H.

Glikmann, S. A., **Zur Frage des Einflusses von Elektrolyten auf die Viskosität von Nitrozellulose.** (J. physik. Chem. [russ.: Shurnal fisitscheskoi Chimii] **11**, 512, 1938.)

Verf. zeigt, daß Nitrozellulose, die in Wasser, das 0,005 Proz. $CaSO_4$ enthält, gekocht wird, ihre Viskosität in Lösungen von Azeton gegenüber nicht behandelter Nitrozellulose erhöht. Auf Grund dieser und in früheren Arbeiten erhaltenen Resultate schließt Verf., daß die bei Zusatz von Elektrolyten beobachtete Änderung der Viskosität von Nitrozellulosen nicht unmittelbar von der Änderung der Kohäsionskräfte

zwischen den Molekülen der Zellulose abhängt, sondern eine sekundäre Erscheinung darstellt, die auf die Inhomogenität und das Ungleichgewicht der Lösung zurückzuführen ist. H.

k) Seifen, Öle, Harze, Schmiermittel, Reinigungsmittel, Anstrichfarben usw.

Bradley, T. F., **Trocknende Öle und Harze. Polymere Funktionalität mit Bezug auf die Additionspolymerisation trocknender Öle.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 689, 1938.)

Da die Polymerisation allein zahlreiche Phänomene bei der Öltrocknung nicht aufzuklären vermag, hat man oft den Begriff der kolloiden Assoziation hinzugenommen. In den letzten Stadien der Standölbildung ist der plötzliche Viskositätsanstieg, begleitet von der Ausscheidung von Gelteilchen, aber ohne erheblichen Abfall der Jodzahl, ein hierfür typischer Fall. In dieselbe Reihe gehören die Erscheinungen der Solrückbildung und des wechselnden Sauerstoffbedarfs bei der Gelbildung. — Die moderne Auffassung über die Polymerisation gestattet eine mathematische Behandlung, die klareren Einblick in die Phänomene vermittelt. Die kolloide Auffassung spielt eine sekundäre Rolle, wird sich aber vielleicht experimentell mit der Aufklärung der Polymerisationserscheinungen vereinigen lassen. — Das Verhältnis Molekulargewicht : Jodzahl bei heiß eingedickten Tung- und Leinölen stimmt, besonders in ersterem Fall, ziemlich gut mit einem hexa-funktionellen System überein. Die Theorie der Polymerisation reicht dort nicht aus, wo intermolekulare Additionen, teilweise Hydrolyse und andere abseitige Reaktionen die Polymerisation überlagern. Letztere treten bei Leinöl unter bestimmten Temperaturbedingungen in den Vordergrund. Extraktionen von Standölen mit Lösungsmitteln haben die teilweise Isolierung von Polymeren mit verschiedenen Molekulargewichten und von einigen auf anderem Wege entstandenen Reaktionsprodukten ermöglicht. Für neue Fortschritte ist die weitergeführte Untersuchung solcher Fraktionen wichtig. Pr.

Larsen, R. G., **Anwendung des Grignard-Reagens beim Studium von Mineralölen.** (Ind. Engng. Chem., Analyt. Ed. **10**, 195, 1938.)

Nach dem Grignard-Verfahren kann man winzige Mengen Wasser im Öl ermitteln, das Sauerstoffgleichgewicht während der Oxydation verfolgen und durch einen einzigen Test die Stabilität des Öles gegenüber Oxydationsvorgängen annähernd voraussagen. Pr.

Licata, F. J., **Aluminiumstearat-Schmieren.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 550, 1938.)

Aluminiumstearat-Schmieren passen sich den Bedürfnissen der Schmierung mechanischer Teile vorzüglich an. In einigen Fällen sind sie wegen ihrer chemischen und Wärmebeständigkeit unersetzlich.

Ihre Eigenschaften werden beeinflußt von der Viskosität und Art des benützten Öles, der Kühlgeschwindigkeit, der Mischungsdauer, dem Wassergehalt und der Verwendung von Flußmitteln. Pr.

Nicholson, D. G., und C. E. Holley jr., **Das Trocknen von Leinölfarben.** (Ind. Engn. Chem., Ind. Ed. **30**, 563, 1938.)

Weißes künstliches Licht im sichtbaren Bereich beeinflußt die Trocknungsgeschwindigkeit von Leinölfarben mit weißen Pigmenten katalytisch. Je intensiver das Licht, je schneller ist die Gewichtszunahme der trocknenden Farbfilme. Die Trocknungszeit nimmt je nach der Art des weißen Pigmentes zu in der Reihe: Bleiweiß → ZnO → TiO_2. Die katalytische Wirkung des Lichtes beruht vermutlich auf der Entfernung der natürlich vorhandenen Antioxydantien. Pr.

Borglin, J. N., **Autoxydation von Terpenen in Petroleumlösung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 639, 1938.)

Triäthanolamin oder aliphatische Alkohole wie Methyl- oder Äthylalkohol verzögern stark die Autoxydation von Terpenen in Petroleumkohlenwasserstoffen. Pr.

Jacobsen, A. E., **Physikalische Studie über zweischichtige Farbanstrichsysteme.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 660, 1938.)

Die physikalischen Prüfungen umfaßten die Zugspannung der Farbfilme, ihre Ausdehnungsfähigkeit und Biegsamkeit. Zwei Schichten wurden aufgetragen. Besondere Grundanstriche und vier verschiedene Deckanstriche wurden untersucht. Die Biegsamkeit der Grundfarbe, die einen ziemlich hohen Pigmentgehalt besitzen muß, ist von besonderer Wichtigkeit bei Freiluftversuchen. Pr.

Bassett, H. N., **Die Wiedergewinnung von Schmieröl.** (Ind. Chemist **14**, 359, 1938.)

Beschreibung der chemischen und physikalischen Methoden zur Aufbereitung von gebrauchten Schmier- und Turbinenölen. Pr.

Fonrobert, E., **Neuzeitliche Lackrohstoffe für Metall-Lackierung.** (Chemiker-Ztg. **62**, 477, 1938.)

Natürliche Lacke werden aus Dammar und Kopal hergestellt. An synthetischen Lacken werden die Phenolharze, Maleinatharze und Alkydharze besprochen. Für chemisch feste Lacke werden neuerdings plastifizierte härtbare Phenolharze verwendet. Diese letzteren sind in Benzolkohlenwasserstoffen löslich und lassen sich mit Sprit oder Benzin verdünnen. Lackierungen dieser Art lassen sich ohne Gefahr der Blasenbildung in vorgeheizte Einbrennöfen einbringen. Pr.

Turkington, V. H., R. C. Shuey und L. Shechter, **Einfluß von Phenolharzen auf Leinölfilme.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 984, 1938.)

Setzt man ein Phenolaldehydharz, Bakelitharz BR 254, dem Leinöl während seiner Wärmebehandlung zu, so werden die Änderungen der Zähigkeit, Dichte und des Brechungsindex beschleunigt. Der Effekt ist größer, als es einer rein additiven Wirkung entspräche. Die Dehnbarkeit der Leinölfilme wird durch den Bakelitzusatz günstig beeinflußt, ebenso die Alkalifestigkeit. Pr.

Langedijk, S. L., **Notizen über Methyläthylketon (Butanon).** (Chemistry and Industry **57**, 891, 1938.)

Nach Beschreibung der Herstellung und der Eigenschaften dieses Ketons werden folgende Anwendungsmöglichkeiten angeführt: Lösungsmittel bei Kristallisationsversuchen, Entwachsungsmittel bei der Raffination von Schmierölen, Mittel zur Herstellung von Lacken und von Azetylzelluloselösungen. Pr.

Rinse, J., W. H. G. Wiebols und H. V. Takes, **Das Quellen von Öl-Lack-Filmen in Wasser.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1043, 1938.)

Dies schon veröffentlichte Verfahren (ebenda **29**, 1149, 1937; Ref. Kolloid-Z. **83**, 339, 1938) über die

Prüfung der Wasseraufnahmefähigkeit von Filmen trocknender Öle bewährt sich auch bei der Prüfung von Öllacken. Die Überlegenheit von Phenolharzen mit 20—30 Proz. Tungölzusatz wird erwiesen. Die Theorie über den Einfluß verschiedener Trockner bei der Filmbildung wird bestätigt und ergänzt. Pr.

Lottermoser, A., **Oberflächenspannung von Seifenlösungen.** (Fette, Seifen **45**, 595, 1938.)

Es wird eine Methode zur Messung der statischen Oberflächenspannung von Seifenlösungen beschrieben. Anwesenheit von Kohlensäure kann die Messungen verfälschen, da CO_2 Fettsäure freimachen kann, die oberflächenaktiver ist als die fettsauren Salze. Auf verschiedene weitere Fehlerquellen wird verwiesen, z. B. Erhöhung der Oberflächenwirkung durch fremde Grenzflächen, Auskristallisieren der Seife und Alterung der Lösung. Durch Konstanthalten der Versuchsbedingungen lassen sich einigermaßen reproduzierbare Werte erhalten.

Die Messungen der Oberflächenspannung haben ergeben, daß die Seifenlösungen einer zeitlich fortschreitenden Hydrolyse in freies Alkali und freie Fettsäure bzw. saure Seife unterliegen. Durch Zusatz eines sehr geringen Überschußes an Alkali kann die Hydrolyse zurückgedrängt werden. Verf. hält erneute Messung der Oberflächenspannung von Seifenlösungen unter diesem Gesichtspunkt für wünschenswert, um endgültige Feststellungen über die Abhängigkeit der Oberflächenspannung von der Konzentration der Seifenlösungen und von der Temperatur treffen zu können. W. G. Benkendorff.

m) Nahrungsmittelchemie und pharmazeutische Präparate.

Moissejew, S. W., **Die Methodik der Herstellung von versilbertem Sand.** (Arbeiten des 2. med. Inst. in Leningrad [russ.] **8**, 11, 1937.)

Zum Versilbern verwendet Verf. Sand mit einem Durchmesser von 0,5—1,0 mm. Der Sand wird bei 600° geglüht und noch heiß in kaltes Wasser gegossen, getrocknet und noch einmal gesiebt. Dann wird nach der üblichen Methode versilbert. Die niedergeschlagene Ag-Menge soll 0,28—0,32 Proz. des Sandgewichts betragen. Die olygodynamische Wirkung ist sehr gut. H.

Moissejew, S. J., und K. K. Bologljubow, **Experimentelle Untersuchung neuer Konservierungsmethoden für Gelatine, mit Silberpräparaten bei Laboratoriumsbedingungen und Herstellungsbedingungen der Leningrader Gelatinefabrik.** (Arbeiten des 2. med. Inst. in Leningrad [russ.] **8**, 94, 1937.)

Es wird die Möglichkeit der Anwendung von Silberwasser (hergestellt durch Stehenlassen über versilbertem Sand oder über Ag_2O), versilbertem Sand, versilberter Marly, versilbertem Puder und $AgNO_3$ als Antiseptikum bei der Gelatineerzeugung untersucht. Die besten Resultate ergab versilberte Marly, $AgNO_3$ (10 mg $AgNO_3$ auf 1 Liter Gelatinelösung) und Silberwasser. H.

Moissejew, S. J., und L. P. Iwanowa, **Verwendung von Silberpräparaten zur Bekämpfung der Verschimmelung des Fleisches in Kühlkammern.** (Arbeiten des 2. med. Inst. in Leningrad [russ.] **8**, 151, 1937.)

Zur Bekämpfung der Verschimmelung des Fleisches empfehlen Verff. das Fleisch vor dem Einfrieren mit Silberwasser (hergestellt durch Stehenlassen von Wasser über versilbertem Sand, Konzentration $3 \cdot 10^{-6}$ g/cm³) zu waschen. Das Antiseptikum ist vollkommen unschädlich. H.

Moissejew, S. W., **Die Sterilisierungstechnik mittels versilbertem Sand und Faktoren, die die Sterilisierung beeinflussen.** (Arbeiten des 2. med. Inst. in Leningrad [russ.] **8**, 166, 1937.)

Zur Sterilisierung von Wasser wird dieses über eine 500 mm hohe Schicht von versilbertem Sand geleitet, wobei das Wasser vorgereinigt wird. Zur endgültigen Reinigung wird es noch durch ein zweites Silberfilter geleitet. Störend bei der Desinfizierung wirkt ein Gehalt an oxydierbaren Stoffen, O_2 Zahl >20 mg/Lit., NH_3 >5 mg/Lit., NaCl >15 mg/Lit. HNO_3 und HNO_2 stören nicht. Um eine gute Desinfektionswirkung zu erreichen, ist es notwendig, daß bei der Filtration der O_2 der Luft zum versilberten Sand gelangen kann, und das Wasser muß mindestens 2 Stunden mit dem Sand in Berührung bleiben. H.

o) Filtrieren, Klären, Schlämmen, Staubbindung, Zerkleinern, Rauchfrage.

Korenzwit, A., **Die Extraktion von Agar-Agar und die Methode des Gegenstroms.** (J. angew. Chem. [russ.: Shurnal prikladnoi Chimii] **11**, 331, 1938.)

Verf. zeigt, daß zur Extraktion des Agar-Agar aus Seetang die Methode des Gegenstroms unzweckmäßig ist, da die nach dieser Methode langandauernde Erhitzung der Agar-Agar-Lösungen zu einer weitgehenden hydrolytischen Spaltung des Kolloids und dadurch zu einer Qualitätsverschlechterung führt. Bei der Extraktion nach der Gegenstrommethode braucht man um 24 Proz. mehr an Rohmaterial als nach der Methode der aufeinanderfolgenden Extraktionen. H.

Skrjabin, A., **Die Untersuchung des Trocknungsprozesses von Torf und anderen dispersen Systemen.** (J. techn. Physik [russ.: Shurnal technitscheskoi fisiki] **8**, 137 (1938.)

Die Trocknung des Torfs wird von folgenden Faktoren beeinflußt: von der Temperatur, von der spez. Oberfläche, von der Windgeschwindigkeit, von der Höhe des Grundwassers, von der Niederschlagshöhe, von der spez. Benetzungsoberfläche, von der Luftfeuchtigkeit, vom Barometerstand, von der mechanischen Bearbeitung, von der Zersetzung des Torfs, von der Filtrationsfähigkeit und von der botanischen Zusammensetzung. Weiter entwickelt Verf. eine mathematische Theorie der Trocknung. H.

Ducleaux, J., und M. Amat, **Ultrafilter abgestufter Porenweite.** (C. R. Acad. Sci. **206**, 1475, 1938.)

Die Herstellung abgestufter Ultrafilter aus Nitrozellulose ist infolge des Einflusses der Luftfeuchtigkeit und der ungleichen Flüchtigkeit der Lösungsmittel recht schwierig. Diese Schwierigkeiten werden bei Anwendung von Azetatzellulose vermieden, die in Magnesiumperchloratlösungen löslich ist und bei Behandlung mit Wasser Membranen liefert, deren Porenweite in fester Beziehung zum Gehalt der Perchloratlösung an Zellulose steht und in der Laboratoriumsatmosphäre praktisch unbegrenzt konstant bleibt. Da Magnesiumperchlorat nicht nur Azetatzellulose, sondern auch andere hochmolekulare Körper wie Stärke, Agar, Gelatine und Gliadin löst, gibt das Verfahren außerdem die Möglichkeit, gemischte Membranen herzustellen. P. M.

Piettre, M., **Die „Superzentrifugierung" in der Kälte muß die Stabilisierung und Sterilisierung der**

biologischen Flüssigkeiten herbeiführen. (C. R. Acad. Sci. **207**, 97, 1938.)

Durch Zentrifugieren bei 45000 Umdrehungen in der Minute lassen sich Flüssigkeiten praktisch frei von Keimen und labilen Kolloiden machen. Diese Tatsache kann zur Bereitung von Toxinen und von haltbaren Frucht- und Pflanzensäften in der Industrie verwertet werden. P. M.

Hardesty, J. O., und W. H. Ross, **Faktoren zur Beeinflussung der Kornbildung („granulation") von Düngesalzmischungen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 668, 1938.)

Die Kornbildung oder „Granulation" gemischter hochwertiger Düngesalze mit geringem Gehalt an organischem Material geht so vor sich, daß man die wasserhaltigen Salze trocknet, vor der Mischung durch ein 40-Maschen-Sieb gibt, dann gut mischt, bei geeigneten Temperaturen nachtrocknet und auf den gewünschten Korndurchmesser vermahlt. Die für die Vermahlung nötige Energie steigt mit fallendem Wassergehalt. Pr.

McMillen, E. L., und H. A. Webber, **Filtration. — Die Genauigkeit der Voraussage von Vorgängen technischen Ausmaßes aus Kleinversuchs-Ergebnissen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Ed. **30**, 708, 1938.)

Die von B. F. Ruth entwickelten Gleichungen über den technischen Filtrationsvorgang (vgl. Ref. in Kolloid-Z. **67**, 118; **74**, 122; **74**, 307) wurden überprüft und haben in fast allen Fällen ausgezeichnete Voraussagen geliefert, wenn man Versuchsergebnisse aus einer kleinen Rahmenfilterpresse auf großtechnische Filter übertrug. Die Form der technischen Filter ist dabei ohne Belang. Die Übertragung der an Kleinversuchen gewonnenen Zahlen ist gültig sowohl für große Filterpressen wie für rotierende Filter. — Die Versuche im kleinen wurden ausgeführt mit $CaCO_3$-Fällungsrückständen mit Feststoffgehalten von 10—15 Proz. bei Temperaturen zwischen 15,5 und 37,8° C und bei Drucken zwischen 0,35 und 4,23 kg pro qcm. Bei den Großversuchen wurden Drucke in gleichem Bereich angewandt bei Feststoffkonzentrationen von 2—54 Proz. und Temperaturen von 15,5 bis 65,5° C. Genaue Voraussagen über den technischen Vorgang sind an Hand der Ruth'schen Gleichungen sogar möglich, wenn die Bedingungen von Konzentration, Druck und Temperatur im technischen Versuch andere sind als im Kleinversuch. Ebenso gute Übereinstimmungen wurden bei dem stark zusammendrückbaren Schlamm beobachtet, der sich bei dem Neutralisieren roher H_3PO_4 mit Na_2CO_3 ausschied. — Nur wenige Filtergleichungen brauchen ausgewertet zu werden. Bei feststoffreichen Rückständen ist es aber wichtig, das Gewichtsverhältnis m zwischen nassem und trockenem Rückstand zu kennen, da kleine Fehler des beobachteten Wertes m erhebliche Abweichungen im Verhältnis $(1—ms)/s$ ergeben; (s = Gewichtsanteil der Feststoffe im Filterrückstand). Es scheint, daß der Wert von m in einem vollgefüllten Filterrahmen etwas kleiner ist, als wenn man ihn bestimmt, ehe sich der Filterkuchen vollkommen ausgeformt hat. — Die Auswertung der Filtergleichungen ist besonders wichtig, wenn man feststellen will, ob eine Filteranlage mit maximalem Nutzeffekt arbeitet. Pr.

Kershaw, F., **Maschinen zum Trocknen.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1115, 1938.)

Reich illustrierte Übersicht über verschiedene Formen von Trocknungsapparaten für verschiedene Zwecke. Pr.

Ernst, R. C., D. B. Ardeen, O. K. Schmied und F. M. Tiller, **Das Trocknen technischer Feststoffe.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1119, 1938.)

Technisches Preußisch-Blau wird für diese Studie als typisch für Feststoffe, die auf dem Trog anbacken, zugrunde gelegt. — Die normalen Kurven für die Perioden konstanter und fallender Trocknungsgeschwindigkeit zeigen sich hierbei nicht. Eine an 0 grenzende Geschwindigkeit findet sich gegen Ende der konstanten Periode. Dies dürfte auf Kapillarkräfte zurückzuführen sein. — Bei niedriger Temperatur und schwachem Vakuum ist die 0-Periode weniger scharf, bei hoher Temperatur und starkem Vakuum fällt sie ganz fort. Pr.

Ernst, R. C., J. W. Ridgway und F. M. Tiller, **Praktische Vakuumtrocknung.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1122, 1938.)

Experimentelle Studie über Temperatur- und Druckverhältnisse bei der Vakuumtrocknung nicht zusammendrückbarer Feststoffe zwischen 100 und 130° bei Vakuum zwischen 300 und 100 mm Hg. Sobald die Periode fallender Verdampfungsgeschwindigkeit einsetzt, steigt die Temperatur des Kuchens, und es muß die Dampfzufuhr gedrosselt werden, damit die Oberflächentemperatur nicht unzulässig erhöht wird; man kann dann mit warmem Wasser weiter heizen. Temperaturunempfindliche Stoffe können bei jedem Vakuum > 300 mm Hg rasch getrocknet werden. — Die Temperaturen innerhalb der Trockenvorrichtung sind von ausschlaggebender Bedeutung. Überhitzung ist zu vermeiden, da sie ein Verbacken der Kuchenoberfläche bedingt. Pr.

Sharpley, B. F., und L. M. K. Boelter, **Wasserverdampfung in einem ruhigen Luftraum, ausgehend von einer Oberfläche von 30,5 cm ⌀.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1125, 1938.)

Beschreibung und Abbildung eines hierfür dienenden Apparates. Ableitung der physikalischen Gesetzmäßigkeiten mit Bezug auf Konvektion und Diffusion. Pr.

Molstad, M. C., P. Farevaag und J. A. Farrell, **Verdampfungsgeschwindigkeit über einer freien Wasserfläche unter dem Einfluß eines vertikalen Luftstroms.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1131, 1938.)

Beschreibung von Apparat und Methodik. Berechnungsunterlagen. Die Verdampfungskoeffizienten sind innerhalb der untersuchten Grenzen unabhängig von der Temperatur. Bei einem Isolierbrett aus „Celotex" sind die Verdampfungskoeffizienten im Bereich der konstanten Trocknungsgeschwindigkeit identisch mit denjenigen für freie Wasserflächen unter sonst gleichen Bedingungen. Pr.

Carman, P. C., **Die Wirksamkeit von Filterhilfsmitteln.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1163, 1938.)

Filterhilfsmittel wie Kieselgur wirken nur günstig bei richtigem Mischungsverhältnis. Kieselgurzusatz ergibt eine offene Struktur des Filterkuchens mit erhöhter Durchflußgeschwindigkeit und größerer

Starrheit bei höherem Filterdruck. Zu viel Filterhilfsmittel macht den Kuchen unnötig dick. Es wird dargestellt, wie das Verhältnis Feststoff:Filterhilfsmittel sich auf Filterdruck und Durchflußgeschwindigkeit auswirkt. Die Eigenschaften verschiedener Filterhilfsmittel werden besprochen. Pr.

Markwood, L. N., **Methode zur Entfernung der Basen aus New Jersey-Torf.** (Ind. Engng. Chem., Ind. Edit. **30**, 1199, 1938.)

Torf, der zur Herstellung von nikotinhaltigen Insektiziden verwendet werden soll, muß durch Säurezusatz frei von natürlichen Basen gemacht werden. Frischer Torf ist ungeeignet. Eine Vortrocknung ist unbedingt erforderlich. Pr.

Hegelmann, E., **Mechanische Flüssigkeitsabscheidung.** (Z. VDI., Beiheft „Verfahrenstechnik", Nr. 4, 97, 1938.)

Diese Arbeit versucht in den komplizierten Bereich der Abscheidung von Flüssigkeiten aus Festkörpern Übersicht zu bringen. Das Absetzen unter Schwerkraft und Fliehkraft wird zunächst eingehend behandelt, wobei die hydraulische Klassierung und Sortierung, das Schaumschwimmverfahren und die elektrokinetischen Prozesse besonders gewürdigt werden. Es folgt eine genaue Untersuchung der Filter- und Auspreßvorgänge. Für röhrenförmige Kapillaren wird die Abhängigkeit des „Einflußwertes" K von der Reynolds'schen Zahl Re in der Gleichung zusammengefaßt:

$$K = \frac{1}{1 + A \cdot \frac{\mathrm{Re}}{32} \cdot \frac{d}{l}},$$

worin bedeuten: A = Beiwert, abhängig von Korngröße und dem Verhältnis $\frac{d}{l}$; d = Kapillarendurchmesser; l = Kapillarenlänge. Pr.

q) Kunststoffe.

Kollek, L.-Ludwigshafen a. Rh., **Die chemische Widerstandsfähigkeit neuerer Thermoplaste.** (Kunststoffe **28**, 231, 1938.)

Thermoplaste finden wegen ihrer leichten Verarbeitbarkeit, ihrer guten physikalischen und verschiedenartigen chemischen Eigenschaften immer steigende Anwendung. Es wird über das Verhalten einiger Thermoplaste gegen Lösungsmittel und gegen chemisch reaktive Substanzen berichtet.

In Alkoholen lösen sich die Thermoplaste im allgemeinen nicht, ebenso sind sie gegen Benzinkohlenwasserstoffe und hydroaromatische Kohlenwasserstoffe beständig, jedoch bilden hierbei Polystyrol und Oppanol B eine Ausnahme. Ester, Ketone, Benzolkohlenwasserstoffe, sowie chlorierte Kohlenwasserstoffe zeigen im allgemeinen stark lösende Wirkung auf die Thermoplaste.

Gegen Säuren, Alkalien, Oxydations- und Reduktionsmittel sind Thermoplaste auf Kohlenwasserstoff- und Vinylchloridbasis ausgezeichnet beständig, die Thermoplaste der Esterklasse unterliegen selbstverständlich der verseifenden Wirkung von Säuren und Alkalien, sind gegen Oxydations- und Reduktionsmittel aber im allgemeinen gut beständig.

Neue Kunststoffe müssen auch unter Berücksichtigung ihrer chemischen Widerstandsfähigkeit beurteilt werden, wobei die Kombination mit Weichmachungsmitteln berücksichtigt werden muß.

W. G. Benkendorff.

Jenckel, E., und F. Woltmann-Berlin-Dahlem, **Bestimmung der Wasserdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien.** (Kunststoffe **28**, 235, 1938.)

Es wird auf die Notwendigkeit von Untersuchungen über die Wasserdurchlässigkeit von Kunststoff-Folien hingewiesen, die z. B. bei Verwendung von Kunststoffen als Kabelummantelung von Wichtigkeit sind. Zunächst wird eine Apparatur beschrieben, die es ermöglicht, unter Vermeidung wesentlicher Fehlerquellen Messungen der Wasserdurchlässigkeit vorzunehmen. Am Beispiel der Styroflexfolien wird gezeigt, daß die Durchlässigkeit für flüssiges Wasser mit der Temperatur ebenso wie der Dampfdruck ansteigt.

Überlegungen, wie man sich den Mechanismus des Wasserdurchtritts vorstellen kann, ob es in gelöster Form oder durch Poren diffundiert, haben noch nicht zu einer endgültigen Entscheidung geführt.

Verf. untersuchen weiter die Wasserdurchlässigkeit in Abhängigkeit von der thermischen Vorbehandlung. Folien, die uneingespannt 1 Stunde auf 80° erhitzt werden und die beim Abkühlen schrumpfen, zeigen auch unter Berücksichtigung der stärkeren Dicke etwas geringere Wasserdurchlässigkeit. Mechanisch fest eingespannte Folien, die also nach der Erhitzung nicht schrumpfen können, zeigen umgekehrt eine geringe Erhöhung der Durchlässigkeit. Werden solche eingespannten Folien auf 65° erhitzt und sehr schnell auf 25° abgekühlt, so wird eine sich tagelang hinziehende Nachwirkung von anfänglich kleiner Wasserdurchlässigkeit beobachtet, die erst allmählich wieder zunimmt und den gleichen Wert der langsam gekühlten Folie annimmt.

W. G. Benkendorff.

Boissonnas, Ch. G., und A. J. van der Wyk, **Messungen von Polymeren in Lösung. V. Messungen der Dampfdrucke.** (Helv. chim. Acta **20**, 780, 1937.)

Es wird eine Apparatur zur genauen und schnellen Dampfdruckmessung von flüssigen und gelartigen Lösungen beschrieben, die auch für kleine Substanzmengen bis 0,1 g verwendbar ist. W. G. Benkendorff.

Bücherbesprechungen.

Tabellen und Vorschriften zur quantitativen Analyse. Gravimetrie, Elektroanalyse, Probierkunde der Edelmetalle und Gasanalyse. Von W. D. Treadwell, Prof. an der Eidgenöss. Techn. Hochschule in Zürich. XII, 284 Seiten mit 126 Abbildungen. (Leipzig und Wien 1938, Fr. Deuticke.) Preis RM 12.—.

In dem vorliegenden analytischen Werke hat der als Fachmann auf diesem Gebiete bestens bekannte Verfasser den Versuch unternommen, durch eine besondere Art der Anordnung in einer Art Tabellenform eine sehr große Zahl quantitativ-analytischer Vorschriften auf möglichst kleinem Raum zu geben, ohne daß die Genauigkeit und Brauchbarkeit der Angaben beeinträchtigt wird. Man könnte vielleicht annehmen, daß die Kürze der Vorschriften erhebliche analytische Erfahrung voraussetzt. Indessen sind in den Anfangsabschnitten alle Grundregeln der quantitativen Analyse, die Behandlung und Prüfung der Waagen und Meßapparate, Fehlerquellen und ihre Vermeidung, Fehlerrechnung, die Erzeugung und Behandlung von Niederschlägen, die Verfahren zur Kristallisation, Sublimation, Destillation, Herstellung reiner Ragenzien und vieles andere ausführlich behandelt worden. Diese Abschnitte sind so klar und übersichtlich dargestellt und zudem durch besonders

zahlreiche Zeichnungen erläutert, daß auch der Anfänger, sofern er nur die Grundregeln der Chemie kennt und einigermaßen chemisch denken gelernt hat, nach ihrem Studium die Einzelvorschriften mit Erfolg benutzen kann. Jedenfalls habe ich mich selbst davon überzeugen können, daß jüngere Studierende, also analytische Anfänger, nach dem Buche selbständig einwandfreie Ergebnisse erzielten.

Das Buch beschränkt sich auf die im Titel bezeichneten Verfahren, d. h. es wird z. B. die Maßanalyse und ihre Grundlagen, abgesehen von einigen Einzelvorschriften, die besonderen Methoden der Analyse von Lebensmitteln, Drogen und pharmazeutischen Präparaten und dergleichen nicht behandelt.

Die Vorschriften enthalten z. B. bei Fällungen: Beschaffenheit und Volumen der Prüflösung, Art und Ausführung der Fällung, Art der Filtration, des Auswaschens und der Trocknung der Niederschläge, Wägeform, Berechnungsformel. Abweichungen in Einzelfällen werden erläutert. Jedem Abschnitt sind zusammenfassende Tabellen über wichtige Konstanten usw. und wichtigere Literaturangaben beigefügt; die Anfügung der Literatur an Ort und Stelle zu jedem Abschnitt hat meines Erachtens Vorteile gegenüber der sonst meist üblichen Gesamtzusammenstellung am Schlusse des ganzen Werkes. Alle Vorschriften, die sich nicht in ein übergeordnetes Schema einfügen lassen, werden besonders ausführlich behandelt.

In der Regel sind die Vorschriften nach der Art der Fällungsmittel, also der Fällungsform (Trennungsform) angeordnet, weiter nach den allgemein üblichen analytischen Gruppen. An die Fällung und Trennung der Kationen schließt sich ihre Elektroanalyse sowie ein Sonderabschnitt über die Probierkunde (Kupellation, Scheidung) der Edelmetalle an. Es folgt die Bestimmung und Trennung der Anionen, einschließlich der Destillationstrennung, wieder in der Regel mit Gruppierung nach der Art der Fällungsmittel. Ausführliche Behandlung erfährt weiter die Elementaranalyse (bezüglich der Mikroelementaranalyse wird auf die Spezialwerke verwiesen), sowie die Gas- und Mikrogasanalyse; wichtige Gase werden in Sonderabschnitten besprochen. Zahlreiche Zeichnungen erläutern auch hier die Anordnung der zu verwendenden Apparaturen. Den Schluß des Buches bildet eine Tabelle zum Berechnen der Analysen und eine vierstellige Logarithmentafel.

Infolge der geschickten und präzisen Fassung enthält das Buch eine außerordentlich große Zahl von Vorschriften, wie sie bei gleichem Umfange wohl kaum ein anderes Werk aufweist. Es ist meines Erachtens im Unterrichtslaboratorium gleich brauchbar wie im wissenschaftlichen und technischen Laboratorium. Keller (Jena).

Höhere Mathematik — und doch verständlich. Eine leichtfaßliche Einführung in die Differential- und Integralrechnung für Chemiker, Biologen und Volkswirtschaftler. Von S. P. Thompson. 4. Aufl. Aus dem Engl. übertragen von Prof. Dr. Klaus Clusius. VI, 238 Seiten, mit 69 Abbildungen. (Leipzig 1938, Akademische Verlagsgesellschaft.) Preis kart. RM 6.20.

Das kleine Werk S. P. Thompson's, von dessen Übersetzung nunmehr schon die 4. Auflage vorliegt, zeichnet sich durch seine flüssige und leicht faßliche Art, seine Leser in die Probleme der Infinitesimalrechnung einzuführen, aus. Aus eigener Erfahrung darf ich sagen, daß es „das Buch" ist, welches man dem jungen Studenten, der die Mathematik nur als Hilfsmittel im Rahmen seiner Wissenschaft benötigt — ich denke in erster Linie an den Chemiestudenten —, in die Hand drücken kann, ohne ihn von der abstrakten Materie abzuschrecken. Vielen Studenten ist durch dieses Büchlein schon ihre anfängliche Abneigung gegen die Mathematik genommen worden. Freilich darf man nicht übersehen, daß das Buch neben seinen außerordentlichen Vorzügen auch einige Schattenseiten aufweist, von denen mir als die schwerwiegendste die restlose Vernachlässigung des Grenzwertbegriffes erscheint, zumal sich dieser sehr wohl einfügen ließe, ohne den Charakter des Buches zu ändern. Teichmann (Dresden).

Fortschritte der Biochemie, III. Teil (1931—1938). Von Prof. Dr. F. Haurowitz-Prag. (Wissenschaftliche Forschungsberichte, Bd. 49.) XI, 167 Seiten mit 3 Fig. (Dresden und Leipzig 1938, Verlag Theodor Steinkopff.) Preis RM 12.—; geb. RM 13.—.

Der dieser Fortführung der früheren Berichte (s. Kolloid-Z. **38**, 284; **62**, 114) zugrunde liegende Zeitabschnitt ist durch das beträchtliche Anwachsen der Literatur ebenso wie der erhaltenen Ergebnisse gekennzeichnet. So kommt dieser Band nicht nur den Benutzern der beiden ersten Teile (für die ein paar Berichtigungen zum II. Teile beigegeben werden) sehr gelegen, sondern eignet sich auch ohne deren Benutzung ausgezeichnet zu schneller und zuverlässiger Orientierung über die einschlägige Literatur fast aller wichtigeren Fortschritte des Gebietes. Die genauere Durchsicht der Behandlung einiger biologisch bedeutsamer Fragen (heutige Auffassung der Eiweißmoleküle in Kap. 5, Stand der Versuche mit W. M. Stanley's Viruskristallen, neuere Versuche zu den radioaktiven Isotopen des N, C, Na, S, P, K und Fe in Kap. 1 u. a.) hat die Brauchbarkeit der Literatursammlung und die Richtigkeit der Zitate bestätigt. Höchstens — und das mag an dieser Stelle einmal allgemein für derartige Literaturstudien ausgesprochen werden — wäre mehr darauf zu achten, daß in Zweifelsfällen der Vorname der Autoren nicht weggelassen werden sollte. Ist schon die Benutzung des Autorenverzeichnisses zur Feststellung des vollen Namens lästig und nur zur Kürzung der ganzen Darstellung vielleicht erlaubt, so werden Irrtümer dabei nicht ausbleiben. (So zitiert Verf. auf S. 27 F. O. Schmitt und nicht, wie an der Stelle steht, Schmidt; zu Unrecht fehlt übrigens ganz W. J. Schmidt.) Dabei kommen manchmal die strittigen Vornamen nur in einer oder wenigen Seiten Abstand vor (A., H., F. G. und H. O. Fischer). Neben bereits genannten Fortschritten des Zeitraumes kommen auch die Wirkungsweise von Enzymen im Stoffwechsel von Kohlenhydraten (Kap. 8—9), Fetten (13) und Eiweißen (10—12), die gelungenen konstitutionschemischen Aufklärungen und synthetischen Darstellungen (bes. Kap. 12, 16), die enzymatischen Oxydoreduktionen und die Dekarboxylierung (6), die vermehrte Berücksichtigung intramolekularer Kräfte (2), der Stand der Immunochemie (17) u. a. ausgezeichnet zur Darstellung; am wenigstens dürfte die methodische Übersicht (18) befriedigen, da die allgemeinen Methoden unvollständig und die an den Blutbestandteilen ungewöhnlich bevorzugt sind. Nicht verringert wird dadurch aber der Wert des Buches zur Ersparung von Zeit, die so für die experimentelle Arbeit frei wird, und schon aus diesem Grunde ist die sorgfältige Stoffsammlung des Verf. für viele zukünftige Versuche sicher sehr nützlich.

Hans Pfeiffer (Bremen).

Fortschritte der Chemie organischer Naturstoffe. Eine Sammlung von zusammenfassenden Berichten. Unter Mitwirkung von A. Butenandt-Berlin, F. Kögl-Utrecht, W. N. Haworth-Birmingham, E. Späth-Wien herausgegeben von L. Zechmeister-Pécs. Erster Band bearbeitet von H. Bredereck, H. v. Euler, I. M. Heilbron, T. P. Hilditch, O. Kratky, H. Mark, F. Schlenk, F. S. Spring, A. Stoll, E. Wiedemann, G. Zemplén. VI, 371 Seiten, mit 41 Abbildungen. (Wien 1938, Verlag von Julius Springer.) Preis brosch. RM 28.—.

Da die Erforschung der Naturstoffe ein Hauptgebiet der organischen Chemie ist, hat diese Sammlung von Fortschrittsberichten durchaus ihre Berechtigung und wird nicht nur dem Chemiker, sondern auch dem Vertreter der Grenzgebiete in Medizin und Biologie willkommen sein. Eine kurze Angabe des sehr reichen Inhalts muß hier genügen.

G. Zemplén berichtet über neuere Richtungen der Glykosidsynthese, für die in den letzten Jahren mehrere neue Methoden aufgefunden worden sind. Mit dem wichtigen Gebiet der analytischen Fettchemie (The Component Glycerides of Vegetable Fats) beschäftigt sich die Abhandlung von T. P. Hilditch. Die bedeutsamste Erkenntnis der letzten Zeit war die Feststellung, daß gemischte Triglyceride in den natürlichen Pflanzenfetten überwiegend enthalten sind. Eine Reihe von Fortschritten in der Chemie der Sterine seit 1935 bringt der Abschnitt von I. M. Heilbron und F. S. Spring. Er ist als eine Ergänzung der bekannten Monographie von Lettré und Inhoffen zu betrachten. Die Untersuchungen über die Cozymase, welche die Enzymchemie entscheidend beeinflußt haben, werden von F. Schlenk und H. v. Euler zusammengefaßt. In nahem Zusammenhang damit steht der Bericht über Nukleinsäuren von H. Bredereck. Eine ausführliche Beschreibung erfährt die Chemie des Chlorophylls, die noch in voller Entwicklung begriffen ist, durch A. Stoll und E. Wiedemann. Endlich ist ein besonders umfangreicher Abschnitt der Anwendung von physikalischen Methoden zur Konstitutionserforschung gewidmet (O. Kratky und H. Mark). Die Darstellung umfaßt von den modernen Methoden der Molekulargewichtsbestimmung bis zur röntgenographischen Bestimmung der Elektronendichte und der Röntgenographie der kristallinen Virusarten alles Wesentliche. Nur die Viskositätsmessung soll einem späteren Band vorbehalten bleiben.

Die Beiträge sind sämtlich objektiv gehalten und stehen auf der Höhe der Zeit. Besonders dankenswert sind die beigegebenen vollständigen Schrifttumsverzeichnisse. W. Langenbeck (Greifswald).

Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung. 2. Teil: Darstellung von Vitaminpräparaten. Von Dr. Franz Seitz. XI, 205 Seiten. (Leipzig 1939, Verlag S. Hirzel.) Preis RM 10.—.

Die zeitlich dritte Erscheinung aus der Reihe der „Vitamine und Hormone und ihre technische Darstellung" behandelt als 2. Teil des Gesamtwerkes die Darstellung von Vitaminpräparaten. Die Schwierigkeit der Aufgabe, nach den Publikationen, d. h. in diesem Falle den Patenten (die im Durchschnitt erst etwa 3 Jahre nach der Anmeldung bekannt werden) den Stand der Technik der Vitamingewinnung zu schildern, wird vom Verf. im Vorwort hervorgehoben. Wenn auch anerkannt werden muß, daß das Schrifttum sorgfältig bearbeitet ist, so bleibt das Ergebnis dennoch im ganzen betrachtet unbefriedigend, wohl auch aus dem Grunde, daß die Erforschung dieses Gebietes noch nicht abgeschlossen ist und daß, vom Physiologischen abgesehen, wenig Zusammenhänge zwischen den einzelnen Vitaminen bestehen. Die Technik der Vitamingewinnung schließt sich, soweit sie sich nicht auf reine Empirie gründet, so eng der wissenschaftlichen Bearbeitung an, daß für ihre gesonderte Beschreibung kein wesentlicher Inhalt verbleibt. Gewiß existieren zahllose Patente auf diesem Gebiete, indessen aber wohl weniger zum Beweis der technisch-wissenschaftlichen Arbeit der Erwerbsgesellschaften, von den Ausnahmen der Großindustrie abgesehen, als zum Zeichen der Beteiligung einer großen Zahl von Firmen an der Herstellung mehr oder weniger genau deklarierter Präparate.

Die Methoden zur Isolierung der bekannten Vitamine aus Naturprodukten und die bisher durchgeführten Synthesen werden besprochen. Weitere Kapitel behandeln vitaminhaltige Heil- und Nährmittel und vitaminhaltige Nahrungs- und Genußmittel sowie die Vitaminpräparate des Handels. Die einleitenden Bemerkungen bei den einzelnen Vitaminen über Identität, Standardpräparat, Einheiten und dgl., mehrere Tabellen über den Vitamingehalt von Naturstoffen und Tabellen über die Handelspräparate werden sicher von Fachinteressenten geschätzt werden. Trotz der eingangs erwähnten Nachteile, die naturgegeben sind, wird das Buch besonders in Industriekreisen mit Interesse gelesen werden. A. Reid (Darmstadt).

Anorganische Chemie. Von Dr. Wilh. Klemm, Prof. an der Techn. Hochschule Danzig. 2., verbesserte Auflage. 175 Seiten, mit 18 Figuren. Sammlung Göschen Band 37. (Berlin 1938, Verlag W. de Gruyter & Co.) Preis RM 1.62.

Nachdem die 1. Auflage dieses vorzüglichen kleinen Werkchens in dieser Zeitschrift (Bd. **72**, S. 250) bereits sehr begrüßt worden ist, bleibt über die neue — nur wenig veränderte — 2. Auflage kaum Wesentliches zu bemerken. Vornehmlich einige technologische Abschnitte sind ergänzt worden, namentlich in Hinblick auf gegenwärtige nationalwirtschaftliche Probleme, was aber insgesamt einen Zuwachs von nur zwei Druckseiten ausmacht. Auch in dieser erneuerten Gestalt wird das Bändchen allenthalben auf Beifall stoßen. Heinrich Menzel (Dresden).

Die Chemie der Zellulose. 1. Hälfte. 1. Abteilung: Chemie der Hölzer. Von Dr. Carl G. Schwalbe. 2. Auflage. 451 Seiten. (Berlin 1938, Gebr. Borntraeger.) Preis brosch. RM 24.—, geb. RM 26.—.

Mit dem ständigen Anwachsen der chemischen Fachliteratur wird das Problem der Ordnung und Sichtung, kurz gesagt, der Aufbereitung dieses Rohmaterials, immer dringender. Es ist aus diesem Grund immer zu begrüßen, wenn ein Mann, der seine ganze Lebensarbeit an ein technisch-wissenschaftliches Problem gewendet hat, uns am Schluß selbst eine geordnete Zusammenfassung der vielen im Laufe der Jahre zerstreut veröffentlichten Einzelergebnisse liefert. Demjenigen, der auf dem gleichen Gebiet weiterzuarbeiten beabsichtigt, wird dadurch eine große Vorarbeit abgenommen, und auf alle Fälle bleibt er vor der Gefahr bewahrt, unnötige Doppelarbeit zu leisten. Gerade in der Erforschung der Naturstoffe und ihrer technischen Verarbeitung ist diese Gefahr noch weit größer als in der klassischen Chemie. Diese verfügt über ein System der Einteilung und Registrierung, das ein Zurechtfinden in den meisten Fällen immer noch mit verhält-

nismäßig geringem Aufwand gestattet. Auf dem oft noch recht dunklen Gebiet der Be- und Verarbeitung komplizierter Naturstoffe ist dieses System vorläufig nur bedingt anwendbar und die Frage der richtigen Zuordnung einzelner Tatsachen oft noch recht schwierig. Damit wächst die Gefahr, daß vorhandene Ergebnisse übersehen werden.

Vielleicht das Hauptproblem bei der Abfassung des vorliegenden Buches dürfte deshalb in der richtigen Anordnung gelegen haben. Die Fragestellungen des Verf. sind aus der Praxis der Holzverarbeitung abgeleitet, und deshalb hat sich für ihn wohl zwangsläufig eine Einteilung ergeben, die von den Rohstoffen ausgeht. Wir finden in dem Buch die verschiedenen Holzarten eine nach der anderen abgehandelt, wodurch das Auftreten zahlreicher Wiederholungen unvermeidlich wird. Erst am Schluß des Werkes wird eine Zusammenfassung versucht, mit dem Ergebnis, daß das gesamte in der Fachliteratur vorhandene Material ausgesprochenermaßen zu einer solchen nicht ausreicht. Der rein empirisch-konventionelle Charakter der meisten angewandten Analysenmethoden bringt es mit sich, daß die von verschiedenen Autoren erhaltenen Ergebnisse vielfach gar nicht vergleichbar sind. Die Entwicklung scheint auch für eine Vereinheitlichung der Methoden noch keineswegs reif zu sein. Weiter sind die individuellen Unterschiede der aus dem Lebensprozeß hervorgehenden Einheiten, im vorliegenden Fall also der einzelnen Bäume, so groß, daß zur Ableitung bündiger Schlußfolgerungen ein ungeheuer großes Zahlenmaterial nötig wäre. So ergibt eine nähere Betrachtung, daß das vorhandene Material vorn und hinten unzureichend ist.

So kennzeichnet sich das Buch als eine Zusammenfassung auf einem Gebiet, das zu endgültiger Sichtung und Ordnung noch nicht reif ist. Der Verf. führt den Leser mitten hinein in Fragen, die am Ende nur teilweise beantwortet werden können. Es werden Ansichten ausgesprochen und Anregungen gegeben, zu deren weiterer Verfolgung der Verf. selbst keine Möglichkeit mehr gefunden hat. Damit erklärt es sich auch, daß oft experimentelle Einzelheiten mitgeteilt werden, die man in einem zusammenfassenden Werk sonst nicht erwartet. Schwalbe's „Chemie der Zellulose" ist eben auch in seiner zweiten Auflage kein Lehrbuch, sondern es ist eine Beschreibung des Zustandes, in dem sich das gesamte Arbeitsgebiet am Ende der Lebensarbeit eines seiner hauptsächlichsten und ersten Vertreter befand. Da dieses Arbeitsgebiet nun im gegenwärtigen Augenblick von ungeheurer Wichtigkeit ist, so ist auch dieses Buch wichtig für jeden, der auf dem gleichen Gebiet in Zukunft mitarbeiten will, und zweifellos gehört es schon heute zum eisernen Bestand aller zuständigen Bibliotheken. Für den reinen Chemiker wird es von besonderem Wert sein, daß Schwalbe gerade die biologischen und kolloidchemischen Gesichtspunkte besonders betont; denn es ist heute ein weit verbreiteter Fehler, daß man biologische Einheiten wie reine chemische Reaktionsprodukte behandeln möchte.

Die Entwicklung wird fortschreiten, und ein künftiges Lehrbuch der Zellulosechemie, das über genügend experimentelles Material verfügt, wird ein anderes Gepräge tragen; es wird zweifellos auch ein anderes Einteilungsprinzip aufweisen. Wer aber wirklich selbst mitarbeiten will, der wird auch später noch oft genug genötigt sein, auf das Lebenswerk C. G. Schwalbe's zurückzugreifen. Th. Höpner (Pirna).

Holzchemie. Von E. Hägglund. 2. Aufl. 397 S. (Leipzig 1938, Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H.) Preis brosch. RM 26.—, geb. RM 27.80.

Die neue Auflage des Hägglund zeigt eindringlich die Fortschritte während der letzten 10 Jahre auf dem Gebiet der Holzchemie. Nur wenig ist nicht völlig umgearbeitet worden oder erweitert worden. So erfährt man aus den ersten Abschnitten über das „Wachstum des Holzkörpers", „Länge und Breite der Fasern" und „Faserstruktur", wieviel Wert man jetzt diesen Grundeigenschaften in der Zellstoffchemie beilegt. Die Erweiterung unserer Kenntnisse über die Zellulose wird an Hand der Arbeiten von Haworth, Meyer, Mark, Staudinger, Frey-Wissling u. a. anschaulich entwickelt. Ebenso unterrichtet ein großer Abschnitt über die Chemie des Lignins. Analysen- und Bestimmungsvorschriften sind ausführlich dargelegt worden, wobei das Urteil des Verf. auf Grund seiner eigenen Erfahrungen besonders wertvoll ist. Die bedeutende technische Entwicklung der Zelluloseabkömmlinge kommt in dem Abschnitt über technisch wichtige Reaktionen der Zellulose zum Ausdruck. Uns Deutsche interessiert vor allem auch die ausführliche Berücksichtigung der Holzverzuckerung und der Nebenprodukte der Zellstofferzeugung. Die Zahl der zitierten Arbeiten, besonders auch die ausführliche Behandlung des ausländischen Schrifttums erhöht den Wert des Buches. Selbstverständlich wird mancher an Zitaten oder an der Vollständigkeit etwas auszusetzen haben; es muß aber bewundert werden, mit welchem Geschick dieses so ausgedehnte Gebiet auf einem verhältnismäßig engen Raum dargestellt wurde.

Wenn sich jemand in Kürze über das umfangreiche Gebiet der Holzchemie oder Teilfragen unterrichten will, so gibt es kein anderes Buch als den Hägglund. Besonders wertvoll ist an ihm die Schilderung der historischen Entwicklung unseres Wissens über die einzelnen Holzbestandteile. Es muß noch erwähnt werden, daß der Verf. trotz seiner tätigen Mitarbeit auf verschiedenen Gebieten neutral die Ergebnisse dargestellt hat. Der Referent möchte lediglich geltend machen, daß die Ablehnung der Erforschung des Lignins von der biologischen Seite her etwas kraß ausgefallen ist. Vielleicht kann doch die kolloidchemische Betrachtungsweise von Wislicenus mit zur Klärung über den Zusammenhang zwischen Zellulose und Lignin beitragen. Offensichtlich ist die sprachliche Durchsicht besser ausgefallen als bei der 1. Auflage, da Ausdrücke wie Konstituenten beseitigt worden sind. Inhalt und Ausstattung des Buches werden für den Erfolg sorgen.

W. Mühlsteph (Tharandt).

Textilchemie und Textilphysik. Handbuch der Weberei, Färberei und Ausrüstung unter besonderer Berücksichtigung der Kunstseiden und Zellwollen, Bd. IV. Von Dr. K. Schams. XII, 251 Seiten, mit 12 Bildtafeln und zahlreichen Tabellen. (Leipzig 1938, Verlag Bernh. Friedr. Voigt.) Preis RM 23.75, geb. RM 28.—.

Es ist eine interessante und wohl auch dankenswerte Aufgabe, die K. Schams sich gestellt hat, das für Praxis und Theorie auf dem Gebiet der Textilchemie und Textilphysik besonders Wichtige lehrbuchartig zusammenzufassen. Insbesondere auch der Kolloidchemiker erwartet von einer solchen Arbeit manche Anregung. Damit der überreiche Stoff nutzbringend verwendet werden könne, versucht der Verf., wie im Vorwort zu lesen steht, ihn nach neuen Gesichtspunkten auf chemischer Grundlage einzuteilen.

Leider muß dieser Versuch als völlig mißglückt bezeichnet werden. Allzu häufig trifft man auf zusammenhanglos aneinander gereihte Tatsachen, auf Wiederholungen und Widersprüche. Noch schwerwiegender ist aber die häufig anzutreffende unsachgemäße und irreführende Behandlung des Stoffes. Wo soll das hinführen, wenn gleich im einleitenden Abschnitt (S. 3) gesagt wird, daß sich die Zellulose „aus den Pflanzenfasern quantitativ und reinweiß gewinnen läßt, wenn man dieselben nach vorhergehendem Kochen mit Wasser abwechselnd mit kaltem verdünntem Bromwasser und mit heißem verdünntem Ammoniak behandelt". Woher hat der Verf. diese quantitative Methode? Weiterhin (S. 4) liest man, „daß in einem Zellulosemolekül 24 Kohlenstoffe, 40 Wasserstoffe und 20 Sauerstoffe [soll wohl heißen Kohlenstoffatome usw.! d. Ref.] enthalten sind". „Die zusammengezogene (empirische) Formel der Zellulose wäre demnach $C_{24}H_{40}O_{20}$." Es folgt eine völlig falsche und verzeichnete Strukturformel der Zellulose und nach einigen Worten über die Hydroxylgruppen ist für Herrn K. Schams der chemische Aufbau der Zellulosefaser abgetan. „Damit kommen wir vom chemischen zum physikalischen Aufbau der Zellulosefaser" (S. 5, Z. 5 v. o.). Hier findet man aber doch noch verschiedenes Chemische; z. B. S. 7, Z. 5 v. o.: die „fortschreitende Verholzung der Zellulose [muß heißen Zellwand! d. Ref.] hat ihre Ursache in der chemischen Vereinigung der Zellulose mit einem Stoff, den wir Lignin oder Holzsubstanz nennen; es entsteht Lignozellulose". Derartige Angaben können nicht scharf genug zurückgewiesen werden. Es geht doch nicht an, die Koagulation der Fäden beim Kunstseidenspinnen als „rein physikalischen Vorgang" zu bezeichnen (S. 61, Z. 16 v. u.), andererseits die Verfahren zur Erhöhung der Festigkeit der Kunstseiden im Abschnitt über „Die chemischen Eigenschaften der Kunstseiden" (S. 71) zu bringen. Einmal (S. 6, Z. 19 v. u.) heißt es, daß „die regenerierte Zellulose nicht kristallinisch, sondern amorph ist" und ein andermal (S. 73, Z. 11 v. u.) schließt Verfasser aus der Tatsache, daß das Röntgenogramm der Kunstseiden das gleiche wie das der mercerisierten Zellulose ist, daß auch sie, d. h. die aus regenerierter Zellulose bestehenden Kunstseiden, kristallinisch aufgebaut sind. Wie soll sich der Lernende, für den das Buch doch bestimmt ist, hier zurechtfinden, insbesondere wenn der Verf. die Bezeichnungen „merzerisierte Zellulose" [mercerisiert schreibt sich richtig mit „c"! d. Ref.], „regenerierte Zellulose" und „Röntgenogramm" gelinde gesagt unsicher handhabt. So wird S. 6, Z. 15 v. o. „merzerisierte Zellulose" gleich „Natronzellulose" gesetzt, es muß hier „Hydratzellulose" heißen. Auf S. 12, Z. 6 v. u. wird die „Nitratseide" zu den „regenerierten Zellulosen" gezählt, obgleich ihr ein Zelluloseester zugrunde liegt. Vom „Röntgenogramm" wird gesagt (S. 5, Z. 12 v. u.), daß „dessen Aufstellung nach erfolgter Röntgenaufnahme eine mühsame Arbeit darstellt". Hier ist das Diagramm mit dem Strukturmodell verwechselt, dessen Berechnung viel Arbeit verursacht. Auch die Hoffnung des Referenten, in den spezielleren Abschnitten exaktere Angaben zu finden, ging nicht in Erfüllung. So steht z. B. im Abschnitt über den Nachweis der Azetatkunstseide (S. 54, Z. 5 v. u.), daß „alle anderen Kunstseiden beim Verbrennen leicht und blitzschnell verpuffen". Das trifft bekanntlich nur bei der Nitratkunstseide zu. Und S. 55, Z. 4 v. o. liest man „Des weiteren läßt sich nur bei ihr [d. h. der Azetatkunstseide, d. Ref.] das Vorhandensein von Essigsäure (von der Fabrikation herrührend) nachweisen." Dazu ist zu bemerken, daß Azetatkunstseide nie von der Fabrikation herrührende Essigsäure enthält, dagegen können aus ihr durch Verseifung Azetylgruppen abgespalten werden, was zum Nachweis von Azetatkunstseide oder von Zelluloseestern, die Azetylgruppen allein oder gemischt mit anderen Säureestern enthalten, dienen kann. Die angeführten Beispiele mögen genügen.

M. Ulmann (Berlin-Dahlem).

Combustion, Flames and Explosions of Gases. Von B. Lewis und G. von Elbe. XXXIII, 415 S., 75 Fig. und 40 Tabellen. (Cambridge 1938, University Press.) Preis geb. 21/- S net.

Das in vier Hauptteile (Chemie und Kinetik der Reaktionen — Flammenfortpflanzung — Zustand der verbrannten Gase — technische Probleme) gegliederte Buch gibt ein ziemlich geschlossenes Bild von unseren heutigen Kenntnissen über die Vorgänge bei der Verbrennung von Wasserstoff, Kohlenoxyd und besonders von Kohlenwasserstoffen. Es liegt wohl in der Natur der Sache, in der Unabgeschlossenheit und Unsicherheit unseres heutigen Wissens auf diesem Gebiet, daß der geordneten Zusammenstellung der Versuchsergebnisse und Methoden ein größerer Wert zukommt, als den Bemühungen der Verfasser (im Teil I), genaue Reaktionschemata aufzustellen und danach zu rechnen. Von einigen, und zwar besonders wichtigen dieser Reaktionsschemata kann man leicht zeigen, daß sie nicht richtig sein können, da Reaktionen, die ganz zweifellos dabei eine Rolle spielen, ganz übersehen werden. Sie mögen nichtsdestoweniger für manche Betrachtungen eine brauchbare erste Diskussionsgrundlage abgeben. Der zweite Teil des Buches zeichnet sich durch eine besonders große Anzahl guter Abbildungen und Figuren aus. Ein Anhang enthält außer nützlichen Zahlen Tabellen und Kurven über Entflammbarkeitsgrenzen und Flammentemperaturen. Geib (Leipzig).

Die Aufgaben der Kältetechnik in der Bewirtschaftung Deutschlands mit Lebensmitteln. Bd. A: Die Kühlkette. Das Gefrieren von Lebensmitteln. Von Dr.-Ing. habil. Rudolf Heiss-Karlsruhe. 88 Seiten mit 21 Abbildungen. (Berlin 1939, Beuth-Verlag.) Preis geh. RM 2,50.

Der „Lebensmittelingenieur" hat, wie Heiss, der Leiter des Reichsinstituts für Lebensmittelfrischhaltung in Karlsruhe, sagt, nicht nur auf das Maschinentechnische zu achten. Zu den beachtbaren Nebengebieten rechnet er in starkem Maße auch die Kolloidlehre. Bei der Kältekonservierung des Fleisches kommt es nicht allein darauf an, daß ein bestimmter Kältegrad erreicht wird, sondern auch die Schnelligkeit seiner Erreichung. Denn davon hängt in hohem Maß die Teilchengröße des Eises und seine Lage im Gewebe ab. Die durch Frost bedingten kolloiden Veränderungen haben manche Deutung gefunden durch die Modellversuche von F. F. Nord und anderen. Es gehört zu den Vorzügen des Buches von Heiss, daß er auch auf Lücken im Verständnis oder auf Gegensätze bei den Beobachtungen an den Lebensmitteln einerseits und an den Modellen anderseits hinweist und zur Bearbeitung dieser Gebiete auffordert. R. E. Liesegang (Frankfurt a. M.).

Patent-Teil.

Neuere Patente über anorganische Pflanzenschutzmittel.

Von Dr.-Ing. Bruno Waeser (Strausberg bei Berlin).

(Eingegangen am 2. März 1939)

Es ist natürlich unmöglich, dieses gewaltige Gebiet, das, wenn wir auch nur die letzten Jahre genauer betrachten, doch Tausende von Patenten umfaßt, erschöpfend zu behandeln. Aus diesem Grunde mag es genügen, hier insbesondere einige wichtigste Präparate des Schwefels, Bleiarseniats, Kalziumarseniats, Kupfersulfats, Kupferoxychlorids, der Eisen-, Quecksilber- sowie Zinksalze, der Zyanverbindungen usw. bzw. ihrer Übergänge ineinander allein zu berücksichtigen.

Abgesehen von zusammenfassenden Werken über Schädlingsbekämpfung (z. B. denen von Trappmann, Hollrung, dem Handbuch der Pflanzenkrankheiten usw.) und den „Fortschritten in der anorganisch-chemischen Industrie" von Bräuer-D'Ans-Reitstötter, die in den Bänden I—IV über die einschlägigen deutschen Patentschriften von 1877 bis 1932 berichten, sei hinsichtlich Schwefel auf B. Waeser, Handbuch der Schwefelsäurefabrikation, Bd. I (1930), S. 225ff., verwiesen.

Schwefel, Sulfide.

a) Schwefel oder Schwefelbrühen. Dedolph (EP 356195/1930) stellt ein insektizides Düngemittel aus Schwefel, Kalkstein und geringen Mengen von unlöslichen Verbindungen des Mangans, Eisens, Kupfers, Zinks und Arsens her, die im Boden durch die sich aus Schwefel bildende Schwefelsäure gelöst werden. Nach dem DRP 534790/1930 von Horst besteht ein Stäubemittel gegen Meltau aus 60 Teilen Schwefel, 45 Teilen Kieselgur, 3 Teilen Mineralfett und u. U. Kupferverbindungen. Roncoules (FP 711752/1930) vereinigt Kaliumpermanganat, Aluminiumsulfat, Schwefel und Soda zu einem Weinrebenschutzmittel. Die United Fly Salt Co. (Can.P 285753/1926) setzt Tierfuttermitteln gewisse Mengen Schwefel (0,3—0,6 Pfd. je Monat und Rind) zu, um Schutzstoffe in der Haut der Tiere selbst zu bilden. Kreidl (FP 713370/1931) verwendet die schwefelhaltigen Abwässer der Viskosekunstseidefabrikation oder Polysulfide (ÖP 93927, 112335/1937, s. u.). Kleinhaus (Can.P 286408/1928) gewinnt fungizide Emulsionen aus Schwefel und Kupferkarbonat. Head (EP 373417/1931) mischt Schwefel, Eisensulfat, Ruß und Sand im Verhältnis 7 zu 1 zu 1 zu 1. Die Grasselli Chem. Co. (Can.P 295984/1929) gibt dem Schwefelpulver Zusätze von Alkylnaphthalinsulfonsäure (s. u.). Als Ackerunkrautgegenmittel schlägt die Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Wolff) im DRP 567305/1929 schwefeldioxydhaltige Lösungen mit Bisulfiten oder stark schwefelhaltigen Polysulfiden vor. Frazier (Can.P 296292/1928) vermischt 60 Proz. Alkalipolysulfid mit Thiosulfat, Schwefel und Sulfat. Polysulfidpasten erzielt Kreidl (s. o.) gemäß DRP 577842/1923, ÖP 131872/1929 aus 10 Teilen BaS mit 5,7 Teilen Schwefelpulver und 5 Teilen Wasser bei etwa 100°. Planta (FP 746638/1932) will Erdalkalisulfide (CaS) verwenden, welche ultraviolette Strahlen aussenden. Terramorsi (FP 746875/1932) beschreibt einen fahrbaren Schwefelzerstäuber mit Ventilator. Petroff (FP 745618, 747795/1932) fügt Kolloidschwefel-Lösungen noch Schwermetallsulfide zu. Reinold (ÖP 131081/1931, 133677/1932) benutzt Schwefelnatrium und Chlorakalzium hintereinander. Die Delaware Chem. Co. (AP 1939403/1932) emulgiert Schwefel in Sulfitablauge. Maurin (FP 752602/1933) empfiehlt gepulvertes Arsensulfid. Nach FP 754128/1933 der Peter Spence & Sons Ltd. kann Aktivkieselsäure als Träger für Schädlings-Schwefel dienen, während Loomis und Mitarbeiter (AP 1934989/1930) Kolloidschwefel und Bentonit mit wenig Wasser anteigen. Newton (Can.P 311220/1930) benutzt Schwefelblumen, Fichtenharz, Ätzkali und Wasser als Stäubemittel. Die oben bereits genannte Grasselli Chemical Co. (AP 1911867—68/1930, Aust.P 4772, EP 390205/1931 = Can.P 324518/1931 der Canadian Ind. Ltd.) empfiehlt Manganarseniat, Tonerdehydrat, wasserfreies Aluminiumsulfat oder dgl. als Zusätze zu Schwefel. Die Soc. Anon. Dott. L. Zambeletti (It.P 266940/1927) geht in der Weise vor, daß sie Schwefel und Arsenik gemeinsam sublimiert und die entstandenen Arsensulfide als auf Wasser schwimmende Insektizide verwendet. Nach Chaine (FP 718316/1931) sind die Sulfide des Bariums und Kalziums wirksame Meltaumittel. Ritchie (AP 1890019/1931) bekämpft Pilz- und Bakterienwucherungen in Hohlräumen von Bäumen durch getrennte Bestäubung mit Schwefel und Füllmitteln. Die San Francisco Sulphur Co. (AP 1908619/1924, 2022796/1934) gewinnt Insektizide aus Schwefelpulver und Harzen oder Mineralölen (s. u.). Die American Anode Inc. (AP 1969242/1932) erzielt Kolloidschwefel aus vorgemahlenem Schwefelpulver mit alkalischer Gelatine-Kasein-Flüssigkeit in einer Kolloidmühle (3600 Umdrehungen je Minute bei 60°). Die Koppers Co. of Delaware (AP 1851411/1929, 1983399/1931) empfiehlt den kolloiden Schwefelschaum, der bei der Regenerierung der Lösungen entsteht, die zur Schwefelwasserstoffauswaschung aus Gasen gedient haben, und setzt u. U. noch Sulfitablauge zu (AP 1973910/1931). Stetina (Ung.P 108916/1932) will Schwefel-Sol in reversibles Gel überführen und dann kurz vor dem Gebrauch lösen. Die Gindrod Process Corp. (AP 1992611/1931) gelangt aus Schwefelblumen dadurch zu Kolloidschwefel, daß sie mit 15 Proz. Emulgiermitteln (Seife, Kasein, Gummi) und Dampf bei 120° behandelt. Tóth (Ung.P 110198/1933) arbeitet mit Schwefelkupfer, Alaun, Chlorbarium und Dextrin. Aus hydrolisierbaren Alkali-Sulfiden oder dgl. und Säurebestandteilen (feste organische Säuren, Bisulfat usw.) entwickelt die I. G. (Stauf, ÖP 139128, Schweiz.P 169603, Can.P 344851, Schwed.P 82739/1933) Schwefelwasserstoff zur Schädlingsbekämpfung. Aus Wassergaskreosotöl, konzentrierter Schwefelsäure und Kalziumsulfiden stellt Hurt (AP 2006895/1933) eine Emulsion aus Schwefel und Kalziumsalzen her. Die Niagara Sprayer & Chemical Co. Inc. (AP 1945542/1929) überzieht Schwefelblumen mit Farbstoffen und fügt Bentonit oder Kasein hinzu.

Selensulfid ist nach Gnadinger (It.P 313624/1933) ein Mittel gegen rote Spinnen (s. u.). Delpech (FP 779025/1935) verteilt Schwefelpulver in 10proz. alkalischer Kolloidlösung (s. u.). Mc Quiston (EP 420068/1933) löst Schwefel in Schwefelkohlenstoff, Naphthalin, Toluol oder Trichloräthylen und emulgiert. Margesin (It.P 319552/1932) kocht Schwefel mit Kalk und organischen Zusätzen. Die Dewey & Almy Chem. Co. (AP2028482/1933) dispergiert Schwefel in Wasser, dem 2—5 Proz. eines Kondensationsprodukts aus Naphthalinsulfosäure und Formaldehyd zugesetzt sind. Seitens der Hans Heinrich Hütte G. m. b. H. (Roder, DRP 627200/1932) werden schwefelwasserstoffentwickelnde Sulfide von Aluminium und Silizium als Ausgasungsmittel gegen tierische Schädlinge empfohlen. Schwefelfäden betrifft das Ung.P 114157/1935 (Kromofag Vegy. Gyar, Szabo es Társai). Die Southern Acid and Sulphur Co. (AP 2037090/1934) benutzt Gemische aus Schwefel und Ruß als fungizide Stäubemittel. Sie American Cyanamid Co. (AP 2019443/1932) mischt Schwefel mit Netzmitteln, Ton und Süßholzwurzeln. Descamps (Belg.P 402431/1934) vermengt Borsäure und Schwefel mit Mehl und Zucker. Die Mac Sulphur Corp. (AP 2046128/1932) emulgiert Schwefel in Naphthalin, Toluol oder dgl. Miller und Mitarbeiter (AP 2046880/1933) erzielen Kolloidschwefel aus Schwefelsäure und Natriumthiosulfatlösung, während die Soc. Ind. des Dérivés du Soufre (FP 800007/1935) von Hyposulfiten und Phosphorsäure mit Schutzkolloiden ausgeht (s. u.). Nach Röhm (DRP 635534/1935) sind Alkalipolysulfide und Rhodansalze gut wirksam. Schwefelkupferbrühen benutzt Ronayroux (EP 786520/1934). Nach Krauss-Moskovits (Ung.P 114950/1934) wird Schwefel von 85—90 Chancel-Graden mit 0,5 Proz. Schutzstoffen als Brühe angemacht. Kalotsa (Ung.P 114875/1935) verwendet gebrannten und gelöschten Kalk mit Schwefelpulver in ähnlicher Weise. Delpech (FP 45785/1934 zu FP 779025, s. o.) macht Schwefel dadurch benetzbar, daß er ihn mit Natriumarseniatlösung, Netzmitteln, Bleinitrat oder Zinkchlorid behandelt. Bodrero (FP 776660/1933) mischt Schwefelpulver mit Phosphoritmehl. Die Co. de Prod. Chim. et Electroch. Alais, Froges et Camargue (FP 787119/1934, s. u.) beschreibt Schwefelkupfermittel. Nach Angaben der Chem. Products Inc. of California (AP 2060311/1935) wird Kolloidschwefel aus Sulfid-Polysulfid-Lösungen und Säure in Gegenwart von Schutzkolloiden erzeugt. Paoloni (It.P 331222/1934) benutzt Karbid mit Deckschichten aus geschmolzenem Schwefel zur Bodendesinfektion. Begtrup (Dän.P 52433/1935) erzielt Schwefelpräparate aus Polysulfidlösungen, Schwefeldioxyd und einem Kieselgurträger. Carughi und Paoloni (It.P 332759/ bringen basisches Kupfersulfat oder Kupferoxychlorid bei 110—120° mit 50—60 Proz. Schwefel zusammen. Neesby (Dän.P 52359, 52991/1936) vereinigt Schwefel-Sol mit Schutzkolloiden und Salzen eines sulfonierten Fettalkohols. Tischtschenko und Mitarbeiter (Russ.P 48239/1936) vermischen Sulfide der Alkalien oder Erdalkalien mit teilentwässerten Magnesium- bzw. Aluminiumsalzen. Gnadinger (AP 2068742/1933; s. o.) löst Schwefel in Sulfidlaugen auf oder schlägt Alkali (Erdalkali)-Polyselenide (AP 2105727/1933, 2017595/1925). Von der Gen. Chemical Co. und ihren verschiedenen Mitarbeitern rühren Vorschläge her, um Schwefel in Sulfitablauge unter Thiosulfatzusatz (AP 2067397/1932, Can.P 366455/1933) oder in Schwefelkalkbrühe oder dgl. (AP 2074169/1932, Can. P366452/1933) zu verwenden. Die San Francisco Sulphur Co. (s. o.) vermahlt Schwefel entweder mit etwa 3 Proz. Zink, Zinkkarbonat, Schwefelzink usw. (AP 2069710/1934) oder mit ungefähr 2 Proz. Dikalziumphosphat und läßt eine Windsichtung folgen. In den EP 465553, 465574/1936 bzw. den FP 807860, 810292/1935 verbreiten sich Boulogne und die Soc. Ind. des Dérivés du Soufre (s. o) allgemein über Maßnahmen der Kolloidschwefelherstellung und -verwendung. Bigourdan und Mendelssohn (FP 815439/1936) versetzen Polysulfide oder Hyposulfite mit festen Säuren oder festen Salzen (+ Schutzkolloide). Cardone (It.P 345586/1936) mischt Kalk, Schwefel, Naphthalin und Pyrethrumpräparate zusammen. Die San Francisco Sulphur Co. (AP 2080408—09/1936, s. o.) mahlt Schwefel, zu dessen Schmelze vorher etwa 1 Proz. Anilin, Benzanilid oder dgl. hinzugefügt worden sind. Die Freeport Sulphur Co. (AP 2098257/1934) benutzt Schwefelkalk- oder Polysulfidbrühen, Bleiarseniate, Schutzkolloide (Milch, Albumin) und katalytisch wirksame Manganverbindungen (Sulfat, Chlorid usw.) in Mengen von 0,015—0,06 Proz. Moudry (ÖP 151664/1936) schlägt Kupfervitriol, Ammonkarbonat, Wasser, Dextrin, Saponin und Kolloidschwefel gemeinsam vor. Aus Ammoniak und Chlorschwefel gelangen Foulton und Fernelius (AP 2101645/1937) zu Schwefelnitrid als Schädlingsmittel. Chubbuck (AP 2106294/1933) empfiehlt trockene Kalk-Schwefel-Mischung. Christiansen (NP 59538/1937) mischt feuchten Ton, Schwefelblumen, Schwefelkohlenstoff usw. zusammen. Fivians Schädlingsmittel besteht nach Schweiz.P 193276/1936, FP 829300/1937 aus Alkohol, Schwefel, Pottasche, Schmierseife usw. Tissier (FP 828051/1937) bekämpft Blattläuse mit Gemischen aus schwarzem Schwefel, Phosphat usw. Die Firma Du Pont (Aust.P 104178/1937) macht Schwefelpasten durch Zusammenrühren mit organischen Nichtelektrolyten bei Unterdruck kolloid. Die Co. Alais, Froges et Camargue (FP 809037/1935, s. o.) verwendet Aluminiumsulfid.

Granjon Fils Co. (FP 760409/1932) vermahlen ausgebrauchte Gasreinigungsmasse mit Kupfervitriollösung. Pomeranzew und Ssorkina (J. chem. Ind. [russ.: Shurnal chimitscheskoi Promyschlennosti] **11**, 47, 1934) schildern die Verarbeitung von Kiesabbränden auf Insektofungizide und Kupfersulfat. Keillor (EP 436211/1934) erzielt dadurch Unkrautmittel, daß er frische Gasreinigungsmasse ohne Luftzutritt mit Wasserdämpfen erhitzt. Enea (It.P 279494/1930) und Mitarbeiter verwenden Schwefeleisenerz, Alaun, Halogenkohlenwasserstoffe und Nitrobenzol. Gobetto (FP 817508/1937) empfiehlt Gasmasse, Ammonsulfat und Kalk.

b) Schwefeldioxyd usw. Szüs (Ung.P 87742/1924) mischt 1 kg Schwefel mit 500 g 40proz. Kalisalpeterlösung und bringt zur Trockne. Auf je 10 cbm Raum werden 250 g dieses Pulvers verbrannt. Nach ÖP 122480, 124721/1925 der Scheideanstalt bestehen Brandsätze für Schädlingsvertilgung aus 40 Teilen Schwefel, 15 Teilen Sägemehl, 20 Teilen Kalisalpeter, 2 Teilen Holzkohle und 30 Teilen Eisenpulver (nach AP 1819145/1926, Beck, 38 Teile Salpeter, 30 Teile Sägespäne usw.). Den Schutz von Pflanzen gegen Frost und Schädlinge bewirkt die Hanseat. Apparatebau Ges. vorm. L. von Bremen & Co. (FP 710173/1931) durch Nebelsäure (Schwefelsäure-

anhydrid-Fluorsulfonsäure-Gemisch auf Kalk tropfend). Rupprecht (DRP 523965, 579514/1932, EP 368156/1931) beschreibt Apparate zur Schwefelverneblung (Zusätze Chlornaphthalin usw.). Die Dynamit A. G. vorm. Alfr. Nobel & Co. (Naoúm, Kükenthal, DRP 556930/1931) stellt Sprengstoffe mit Zusätzen her, die Schwefeldioxyd, Schwefelwasserstoff oder Blausäure entwickeln. Niebuhr (Dän.P 43034/1929, ähnlich auch Schwed.P 71028/1928) leitet Wasserdampf durch geschmolzenen Schwefel. Skaller (It.P 316306, Schweiz.P 169975/1933) vereinigt Schwefelkohlenstoff, Fettsäuren, Alkohol und Ätznatron zu einem Gel mit 96—97 Proz. Schwefelkohlenstoff, das beim Abbrennen Schwefeldioxyd entwickelt. Pfirter (FP 768342/1933) bettet beliebige Insektenvertilgungsmittel in geschmolzenen Schwefel ein, damit sie bei dessen späterem Abbrennen mitvergast werden. Das Räuchermittel von Le Souef (Aust.P 19147/1934) besteht aus Holzkohle, Schwefelblumen, Kalisalpeter und Sägemehl. Hope (EP 440097/1934) löst Schwefeldioxyd in Glyzerin. Van Meter und Fetters (AP 2025365/1934) stellen ein Räuchermittel aus Natriumsilikat, Schwefel und Antimonpulver unter einer Thermitdecke her. Randaccio (FP 795668/1935) empfiehlt allgemein Chlorderivate des Schwefelkohlenstoffs. Die I. G. (FP 770858/1934, 803492/1936) verwendet als Unkrautmittel Kalilauge, Phosphorsäure, Schwefelsäure oder Oleum auf Aktivkohle, kolloider Tonerde, Kieselsäure, Torf, Gips usw. Aranyi (Ung.P 108801/1932) läßt in ähnlicher Weise Schwefelsäure (Salpetersäure) durch Kieselerde absorbieren. Seurin und Bouchet (FP 811274/1936) bekämpfen Kryptogamen in der Weise, daß sie tau- oder regennasse Reben mit einem Überschuß von Schwefelsäureanhydrid und Ammoniak vernebeln. Die National Oil Products Co. (AP 2068089/1934) will emulgierbare Schwefeldioxydlösungen verwenden. Die zur Nagetiervernichtung bestimmten Patronen von Rusterholz und Fischer (Schweiz.P 167724/1933) sollen aus einem Gemisch von Kalisalpeter, Schwefel, Holzmehl und Kohlestaub neben Schwefeldioxyd vor allem Kohlenoxyd entwickeln. Delmotte (FP 797015/1935) beschreibt ein aus Kaliumchlorat, Schwefel und Holzkohle bestehendes Räuchermittel für Kaninchenhöhlen.

Bleiarseniat u. dgl.

Auf die einleitenden Bemerkungen sei verwiesen. Die National Cold Steam Co. (AP 1817227/1925) schlägt die Verwendung einer Emulsion aus Seife, Tonerdehydrat und kolloider wässeriger Arsenikiösung vor, an deren Stelle auch entsprechende kolloide Lösungen von Bleiarseniaten bzw. -thioarseniaten usw. treten können. Die Gebr. Borchers A. G. (Reissauer, DRP 544195/1930) erzielt Metallarseniate durch Erhitzen von Metallarseniten (oder Metalloxyden und Arsenik) im Sauerstoffstrom. Okada (Japan.P 101694/1931) erzielt Bleiarseniat aus Bleioxyd, Arsenik im geringen Überschuß und Salpetersäure bei Glyzerinzusatz. Daloze (FP 752674/1932) setzt Bleiazetat mit Alkaliarseniat um (s. u.). Das AP 1885884/1928 der Grasselli Chem. Co. (s. u.) betrifft ein komplexes Blei-Mangan-Arseniat mit stark insektiziden Eigenschaften. Sanders und Waller (AP 1908544/1929) gelangen, von Bleiglätte, Salpetersäure, Arsensäure und Alkalidichromat ausgehend, zu Blei-Chrom-Arsen-Verbindungen, die sie mit Berlinerblau grün färben. Die Soc. des Prod. Chim. de la Loire (FP 766969/1933) beschreibt die doppelte Umsetzung von Bleisulfat mit Natriumdiarseniat. Sanfourche (FP 769647/1933) stellt zunächst aus Bleisulfat in wässeriger Suspension mittels Soda oder Natriumbikarbonat ein basisches Bleikarbonat her, auf das er dann sekundär Arsensäure einwirken läßt. Die Grasselli Chem. Co. (AP 1984305/1932, s. o.) erwärmt Bleioxydpulver mit Wasser auf 90°, kühlt auf 70° ab und fügt dann gemeinsam mit leichtflüchtigen Kohlenwasserstoffen 50proz. Arsensäure hinzu. Romwalter und Szeki (Ung.P 109878/1932) rösten Arsensulfide gemeinsam mit Metalloxyden (PbO). Daloze (FP 632029/1933, 780765/1934, s. o.) geht von Bleisulfat in basischer Erdalkaliazetatlösung aus. Die California Spray-Chemical Corp. (FP 778426, Can.P 363805/1934) fällt Arsenik, Bleiarseniat und Zinksilikat gemeinsam. Die General Chemical Co. (AP 1987391/1931) gewinnt Insektizide aus Bleiarseniat und Bleizyanid. Mulligan (Can.P 338803/1933) mischt Bleiarseniat mit Kupfervitriol, Kochsalz, Kupferkarbonat und Zucker. Crivelli (It.P 315742/1933) bringt Bleikarbonat mit 70proz. Arsensäure zusammen. Stone (AP 2028109/1934) mischt dem Bleiarseniat Zinkkarbonat bei. Die Thomsen Chem. Co. (AP 2057985/1933) fällt Bleinitrat mit Natriumdiarseniat. Die Montecatini-Gruppe (It.P 338999, 343997/1936) erzeugt ein Bleidiarseniat aus Bleisulfat mit Natriumarseniat im Überschuß unter Ansäuern mit Schwefelsäure. Von der General Chemical Co. und Mitarbeitern rühren AP 2088640/1932, Can.P 366454/1933 (Bleiarseniatmittel), AP 2088639/1932, 2088641/1933, Can.P 366453, 366457/1933 (Bleiarseniat, Alaun und Eisenvitriol), AP 2088651/1933, Can.P 366458/1934 (Bleiarseniat und Farbstoff als Dispergiermittel), AP 1955114/1931 (Blei-Eisenarseniat, Kalk) sowie AP 2015062/1931 her (allgemein Arseniate, Fluoride usw. mit Farbstofflösungen). Die Speas Mfg. Co. (AP 2108553/1936, 2108563/1934) macht Bleiarseniat dadurch hochdispers, daß sie es in sauren Meta- bzw. Pyrophosphatlösungen löst und es dann daraus von Neuem ausfällt. Nach AP 2109961/1935 der Yakima Valley Spray Co. sind Mischungen aus Fischöl, Ätzkali, Alkohol und Wasser gute Netzmittel für Bleiarseniat, Zinkarseniat usw. Marion (FP 820211/1937) fällt Bleiarseniat (aus Bleiverbindungen, Salpetersäure usw.) auf Bentonit, Aktivkieselsäure u. dgl. oder teigt Kupferbleiarseniate mit Kaolin, Talkum, Kolloidton, Kalk usw. an (FP 820343/1937). Spritzmitteln aus Blei-Kalzium-Arseniaten setzt Monteith jr. (AP 2113625/1936) Farbstoff zu.

Kalziumarseniat u. dgl.

Hinsichtlich der zusammenfassenden Buchveröffentlichungen vgl. oben. Die Soc. des Usines Chim. Rhône-Poulenc (AP 1700756/1927, DRP 449277/1928, FP 671646/1929) beschreibt die Kalziumarsenitherstellung. Die Chinoin Fabrik, Groh, Friedl (DRP 504095/1928) fällen eine siedende Lösung von Pyroarsensäure unter Zusatz von Dinatriumphosphat mit Kalkmilch. Die Schering A. G. (DRP 559369/1931) versetzt Kalziumarseniat mit Melasse, Kalk, Magnesia oder dgl. Bei der Herstellung von Kalziumarseniat aus Kalk und Arsensäure sind nach AP 1996016, 2029264/1933 der American Agricultural Chemical Co. Fluorverbindungen empfehlenswerte Zusätze. Balint (Ung.P 103901/1930) schmilzt Arsenik mit Kaliumchlorat zunächst zu Kaliumarseniat zusammen, das dann zur Fällung von Kalziumarseniat dient. Rushton (AP 1924518/1930)

läßt auf Arsenik und Oxyde Sauerstoff im Überschuß bei 800—1000° einwirken. Die Krausz-Moskovits A. G. (FP 775682, 776138/1934) verbläst alkalische Arseniaklösung mit Luft in Gegenwart von Kupferkatalysatoren. Powarnin und Dolgonossow (Russ.P 46556/1935) leiten durch Arsenik-Kalkmilch-Suspension Luft. Aufschnaiter (It.P 306254/1932) oxydiert unlösliche Arsenite, die in starken Elektrolyten suspendiert werden, elektrolytisch. Die Sherwin-Williams Co. (AP 2115933/1936) erhitzt Kalziumarseniat eine halbe Stunde auf 250—300° und hofft dadurch die spätere Arsensäureabspaltung beim Feuchtwerden des Präparats an der Luft zu verhüten. Die General Chemical Co. (AP 2122861/1935) läßt grundsätzlich die umzusetzende Arsenik-, Arsensäure- oder Arsensalzlösung unter die Oberfläche einer Kalkaufschlämmung fließen. Löwenstein (FP 821086/1937, 831730, 831732/1938) oxydiert z. B. Natriumarsenit bei über 40° im Anodenraum einer elektrolytischen Diaphragmazelle, um ein für die Kalziumarseniatherstellung geeignetes Ausgangssalz zu erhalten. Die Chipman Chemical Co. (AP 1883188/1930) bringt Kalziumarseniat (40—50°) und Pariser Grün zusammen, Déry (Can.P 358328/1935) verwendet es gemeinsam mit Eisenvitriol und Kassabow (Russ.P 51570/1936) beizt Getreide mit Gemischen aus Graukalk und Kalziumarsenit.

Kupferarseniat- und Kupfersulfatpräparate oder dgl.[1])

a) Kupferarsenpräparate. Unter Umsetzung mit palmitinsaurem Natrium erzielt Leibbrandt (Ung.P 101992, ÖP 126152/1930) sehr wirksame Kupferarsenverbindungen. Sanders (AP 1642511, Can.P 285650/1925) geht einerseits von Kupfervitriol und gebranntem Kalk bzw. andererseits von Arsenik und gebranntem Kalk aus, die gemeinsam abgelöscht werden. Die Dr. Alexander Wacker G. m. b. H. (Kaufler, Schwaebel, DRP 545163/1931) läßt auf Kupfermetall in chloridhaltiger, wässeriger Arsenikiösung Sauerstoff (Luft) einwirken. Arsen-Kupfer-Verbindungen als Saatgutbeizen erhöhen auch die Keimkraft (I. G., Steindorff, Schaffrath, Fluss, DRP 541918/1921). Von der Chem. Fabr. Ludwig Meyer rühren DRP 493007, 545407/1930 (Kalzinieren von Kupfersulfat mit Arsenik), DRP 494305, 550730/1930 (Saatguttrockenbeize aus Arsenik und wasserlöslichen Kupferverbindungen) und DRP 568647/1930 (Saatguttrockenbeize aus Kalziumarsenit, kalziniertem Kupfersulfat, Kupferchlorid, Soda usw.) her. Soldt (Can.P 288417/1928) behandelt Saatgut mit den wässerigen Lösungen von Kupfervitriol, Eisenvitriol und Ammonnitrat vor, läßt trocknen, bringt Arsenik, Kupfer- und Eisensulfat in Pulverform auf und trocknet wiederum. Curtin (Schwed.P 71112/1927) empfiehlt Kupferarseniate als als Mittel gegen Insektenfraß. Die Soc. Océana pour le Traitement des Algues Marines (FP 742436/1931) fällt Kupferarseniat oder ähnliche Salze in Gegenwart von Alginaten der Alkalien, des Ammoniums oder Magnesiums, die als Schutzkolloide wirken. Nach ÖP 134285/1931 der Chem. Fabr. vorm. I. E. Devrient A. G. bestehen Mittel zur Bekämpfung von Schädlingen auf Weinstöcken und Obstbäumen aus Kupferoxydul und Arsenverbindungen (Schweinfurter Grün) mit Schlämmkreide oder Talkum. Die Tres Chem.-Pharm. Ind. u. Handels A. G. benutzt Arsenik (Phosphor oder dgl.) auf Johannisbrotfrüchten als Vergiftungsmittel für Ratten, Mäuse usw. (Poln.P 18458, Ung.P 107375/1931, 107600/1932). Ein Unkrautvernichtungsmittel von Bell (Aust.P 10159/1932) besteht aus Arsenik, Ultramarinblau, Methylenblau, Phenol, Kupfersalzen usw. Harker (Aust.P 14289/1933) bekämpft Termiten mit Arsenik, Kupferkarbonat und Holzkohle. Die Bowker Chem. Co. (AP 1979213/1931) setzt basisches Kupfersulfat mit Erdalkaliarsenit oder dgl. um und gelangt dabei zu kolloiden Schädlingsmitteln. Serciron (FP 782795/1934) gewinnt Kupferarsenverbindungen aus Kupfer, Ammoniak, Arsensäure und Sauerstoff (Luft) oder aus Kupfer-Ammoniumazetat, Arsensäure oder Arseniaten (Belg.P 411281/1935). Das Schwed.P 85780/1934 der Bolidens Gruvaktiebol. betrifft Kupfer (Zink) - Ammonium - Arsenite (Arseniate) als Schädlingsmittel u. U. mit Fluoridzusatz (FP 828713/1937). Nach dem FP 776137/1934 von Moskovits bestehen Saatguttrockenbeizen aus Kupferarsenit, -halogenid, -silikat, -zyanid, -borat usw., die einzeln oder zusammen zur Anwendung gelangen. Kassabow und Mitarbeiter (Russ.P 49629/1936) gewinnen ein Insektizid aus Kupfersulfat, Arsenik, Ameisensäure, Soda und Kalk. Für Arsen- oder Kupferbrühen sind organische Amine gute Emulgier- und Netzmittel (Truffaut, It.P 303153/1930). Dearborn (AP 2080004/1933) setzt Kupfersalzlösungen mit Alkaliarsenit und den Alkalisalzen einer ungesättigten Monokarbonsäure um oder mischt dem fertigen Präparat Kupfersalze einer ungesättigten Fettsäure bei (AP 2104584/1934). Delpech (FP 822332/1937) rührt Arsenik mit Ätznatron und Wasser an und fügt dann Kupfersulfat hinzu.

b) Kupfersulfat, Kupferkarbonat u. dgl. Die Northern Drug and Chemical Co. Ltd. (Dän.P 40853/1928) bekämpft Kartoffelschimmel mittels einer 1—2proz. wässerigen Aufschlämmung von äquivalenten Mengen Kupfersulfat und Soda (Tragant-Zusatz). Sanders (Can.P 285659/1925) mischt Kupfervitriol und gebrannten Kalk und löscht gemeinsam ab. Die Union Chim. Belge (EP 357443, FP 723754/1930 und Zusatz 40728) erzielt Saatguttrockenbeizen aus basischem Kupferkarbonat und Natriumsilikofluorid (1 zu 1). Wawilow (Russ.P 23691/1930) erzielt Getreidebeizen aus Kupfervitriol und Kreide (1—2 Stunden in Muffeln auf 100—200° erhitzt). Loomis und Mitarbeiter (AP 1807078/1926) fällen Kupferkarbonat auf Kolloidton, Bentonit u. dgl. Die I. D. Riedel-E. de Haën A. G. (Can.P 293851/1926, DRP 610176/1928) mischt Kupferkarbonat und Kalziumsilikofluorid im Verhältnis 3 zu 2. Nach DRP 557761/1930 der Usines de Prades et de Maillole werden Schädlingsmittel aus Kupfersulfatlösung, gebranntem Gips und Kalk gewonnen. Torfböden-Verbesserungs-Mittel bestehen nach AP 1880058/1929 (Brown Co.) aus Kupfersulfat, Zinksulfat und Aluminiumchlorid, getrennt oder gemeinsam. Die I. G. (Marx, Wesche, Can.P 280363/1927) stellt Saatgutbeizemittel aus Kupfersalzen, Ätzalkali und einem Tartrat her (s. u.). Das FP 734732/1931 (Lombard-Gerin) will das Vermahlen von Kupfersulfat durch Zusatz von 3 Proz. Kieselgur erleichtern. Die Soc. de l'Institut de Recherches Scientif. et Industr. (FP 736165/1931) mischt 45 Proz. Kupfersulfat, 23 Proz. Soda und 32 Proz. essigsauren Kalk miteinander. Die Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Wolff, DRP 571960/1930, 571929/1931) erzielt Ackerunkraut-Gegenmittel aus Kupfersulfat unter

[1]) Ohne großtechnische oder hüttenmännische Herstellung; allgemeines Schrifttum s. o.

Zusatz von Alkalinitrat oder von Sulfurierungsprodukten des Karbenzols oder Anthrazens (s. u.). Die I. G. (Steindorff, Pfaff, Igler, DRP 573517/1925, s. o.) bekämpft Weizensteinbrand durch ein Gemisch aus wasserunlöslichen bzw. wasserschwerlöslichen Kupfersalzen und Kupfer-Ammoniak-Verbindungen. Lepetit (FP 741445/1932) setzt Kupferbrühen Kalialaun zu. Die Soc. Nouvelle des Mines des Saint-Champ (FP 746074/1932) will Kupferbrühen durch Zusatz von Ammoniumichthyolat verbessern. Wasserfreies Kupferalkalisulfat entsteht nach Lanthier (FP 747535/1932, 748493/1933) aus den entsprechenden Alkalisulfaten und Kupferoxyd. Moskovits und Krausz-Moskovits (Ung.P 104630/1931) verhüten die Fäulnis von Bananenstengelenden durch Zement und Kupfersalze. Delpech (FP 759936/1932) mischt aus Frachtersparnisgründen die Komponenten Kupfersulfat, Soda und Kalk im wasserfreien Zustand miteinander. Kupfersulfat, -chlorid oder -fluorid, Eisen- oder Aluminiumsulfat usw. werden in kalzinierter Form gemischt oder einzeln in Mengen von 4—40 kg je Hektar zur Bekämpfung von Unkraut angewandt (Chem. Fabr. Ludwig Meyer, FP 760581, EP 425361/1933, ÖP 142574/1933). Nach Marsh (FP 776749/1934) ist basisches Kupfersulfat (aus Kupfer, Kupfersulfat und Luft) ein wirksames Schädlingsbekämpfungsmittel. Die Stanco Inc. (Can.P 343986/1932, It.P 317646, EP 427128/1933, AP 1988752 1931, FP 765709/1933) bringt Kupfervitriollösungen mit Ammoniumhydroxyd und Natriumsilikat zusammen. Celestino (It.P 276197/1929) fällt lösliche Kupfersalze mit Kalk. Das AP 2004789/1932 (Green) beschreibt Spritzmittel aus Kupfersilikaten und Kalk. Die Soc. Anon. La Littorale hat sich im FP 783150/1934 das Fällen von basischem Kupfersulfat oder anderen Kupfersalzen auf Ton, Kaolin, Kieselgur, Bentonit oder dgl. schützen lassen. Routhan (Aust.P 14484/1933) entfernt Blauschimmel von Tabak durch ein aus heißer Kupfervitriollösung, Ammoniakwasser und wässeriger Sodalösung gewonnenes Mittel. Die Schering-Kahlbaum-AG. (DRP 620119/1932) gewinnt ein Weizensteinbrand-Trockenbeizmittel aus Kupferkarbonat (oder Nickelarsenit) auf Talkum, mit dem Kupfer-Ammonium-Nitrat und Soda gemischt werden. Thodarson (AP 1876905/1933) neutralisiert Sulfitablauge mit Ätzalkali oder Ammoniak und gibt dann die Sulfate des Kupfers, Eisens, Zinks, Magnesiums, entsprechende Chloride, Bleinitrat oder dgl. hinzu. Die Fahlberg-List A. G. (DRP 619237/1930) vereinigt wasserarmes Kupfersulfat und Chlorzink-Salmiak-Doppelsalz zu einem Ackerunkrautmittel. Die I. G. (It.P 281526/1929, s. o.) erzielt viskose, feinstverteilte Kupferbrühen aus Kupfersulfatlösung und naphtholpechsulfonsaurem Kalzium. Die Soc. H. Gouthière & Cie. und die Soc. Pierre Hébert & Cie. (FP 764790/1933) gibt zu Kupfersulfatlösung Soda, Kalkmehl, Kaseinpulver, sublimierten Schwefel und Bariumkarbonat. Cailler (FP 774365/1934) benutzt ein Gemisch aus 80 Proz. Kalziumkarbonat, 10 Proz. Gelatine, 5 Proz. NaOH und 5 Proz. Kalziumhydroxyd als Zusatz zu Kupfersulfatlösung. Ein Schädlingsmittel von Mayer (Aust.P 18881/1934) enthält Kaliumpermanganat, Kupfersulfat, Eisensulfat, Bittersalz usw.; auch Graham (Aust.P 21300/1935) bevorzugt Kaliumpermanganat sowie Kupfervitriol mit Natronlauge und Kochsalz. Minati (It.P 284717/1929, 344863/1936) schützt gegen Peronospora durch Kupfervitriol, Wasser, Pottasche (Soda, Kalk) und Lösen des ersten Niederschlags in Ammoniakflüssigkeit. Die Chem. Fabr. vorm. I. E. Devrient A. G. (Klumpp, DRP 634757/1934) beschreibt die Herstellung von basischem Kupferkarbonat. Als Schutzmittel gegen Weidetiere versprüht Schiavo (It.P 322797/1934) Kupfersulfat, Kalk, Schwefel und Petroleum, die mit Kuhdung vermischt werden. Die Etablissem. Lambiotte Frères (FP 790339/1935) fällen Kupferazetat mit Soda (oder Ammonphosphat) Baud (FP 777006/1933) versetzt Brühen aus Kupfersulfat oder -oxychlorid mit Alkalikarbonaten, Alaun, Stärke und Sulfonaphthalinderivaten. Heyl (EP 449562/1935) gibt zu Schädlingsmitteln aus basischem Kupfersulfat oder anderen Mitteln Ton, Bentonit sowie eine geringe Menge Magnesia. Seurin und Bouchet (FP 794774/1935) benutzten feinverstäubte Kupfersalze zusammen mit organischen Farbstoffen. Boutin (FP 799456/1935) stellt Bordelaiser Brühe aus pulverigem Kalk und gepulvertem Kupfersulfat her. Bagby und Englisch (FP 807418/1936) lösen Kupfer in verdünnter Schwefelsäure unter Durchblasen von Luft (Sauerstoff) bei 50—60°. Die Soc. Ind. et Minière d'Aïn-Sefra (FP 813022/1936) behandelt Kupfererze (besonders die karbonathaltigen) mit Schwefelsäure oder Salzsäure. Durch Umsetzung von Kupferchlorid mit Ammonsulfat und Kalkmilch oder Soda gelangt die Soc. Elettr. ed Elettroch. del Caffaro und Mitarbeiter (It.P 338147, FP 815375/1936) zu Doppelsalzgemischen. D'Amico (It.P 343561/1936) bekämpft Getreiderost mit kalziniertem Kupfersulfat und gebranntem Kalk. Die Co. Saint-Gobain, Chauney & Cirey (FP 818834/1936) schlägt Kupfersulfit oder komplexe Kupfersulfitsalze als Spritzbrühen vor. Garcia (FP 820574/1937) benutzt Kupfersulfat als wirksamen Zusatz zu insektiziden Düngemitteln. Die Permutit Co. (AP 2099623/1935) beschreibt ein Zeolith-Kupfersulfat. Die Chipman Chem. Co. (AP 2109683/1935) geht von Kalkhydrat, überschüssiger Kupfervitriollösung bei 65—78° und Soda aus. Auraix (FP 827857/1937) schlägt kupferhaltigen Spritzmitteln Ammonsalzgemische zu.

c) Kupferhalogenide. Im Vordergrunde des Interesses (vgl. das allgemeine Schrifttum) stehen Chlorür, Chlorid und Oxychlorid. Von der I. G. (Bonrath, Urbschat, Pfaff, Erlenbach, Ziese) rühren u. a. her: DRP 548511/1930 (Unkrautmittel aus Kupferchlorid und Harnstoff), DRP 578972/1931 (Kupferchloridlösung mit Alkylenoxyd fällen), FP 773851/1934, EP 439188/1934 (Kuprochlorid, 10proz Kochsalzlösung, Kupferabfälle, Luft oder Sauerstoff), DRP 601821/1931 (zu 582682, 588965/1931; ferner AP 1951718, EP 417340, FP 766588, Schweiz.P 167507/1933: Oxychloridfällung aus Chloridlösungen und Äthylenoxyd), DRP 651331/1934 (Unkrautmittel aus konzentrierter Kupferchloridlösung und hocherhitztem, festem Natriumsulfat), DRP 662231/1934 (FP 822048, It.P 351633/1937, mit Duisburger Kupferhütte, Kupferchlorürlösungen in Gegenwart von Alkalisulfaten, Alkalichloriden usw. bei 60—80° mit Luft oder Sauerstoff behandeln) und EP 480697/1936 (ähnlicher Inhalt). Bei Herstellung des Chlorürs benutzen die Gesellschaft für Kohlentechnik, Gluud und Klempt (DRP 566152/1931) das feste Kohlenoxyd-Anlagerungs-Produkt als Zwischensubstanz. Die Dr. Alexander Wacker Gesellschaft (Kaufler, Schwaebel, DRP 552757/1931) oxydiert Kupfer in Kochsalzlösung mit Luft und Kohlensäure bei 2—3 atü und 60°. Von der Soc. Caffaro und ihren Mitarbeitern Carughi und Paoloni stammen u. a. folgende Patente: FP 736640/1932 (Kupfersulfat

wird mit Kochsalz und Kalk umgesetzt), It.P 338147/1936 (Kupferchlorid zuerst mit Ammonsulfat und dann mit Kalkmilch umsetzen), It.P 346620/1936 (Kupferhydroxyd plus organische Säuren). Die Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Wolff, DRP 575229/1931) setzt Kupfersulfat mit Kochsalz in der Hitze zu kalziniertem Chlorid um, das als Unkrautmittel dient oder kalziniert (EP 425361/1933) Kupferchlorid mit Natriumsulfat und Kupfersulfat oder verwendet (FP 760581/1933) Kupferdoppelsalze. Balint (Ung.P 101495/1929, 101498/1930) behandelt Sulfiderz mit Kupferchlorid. Souviron geht von Kupfer, Kochsalz, Kupfersulfat und Luft (FP 746626/1932 und Zusatz 42997/1933) oder von Kupfer in Kupferchlorid-Chlorkalzium-Salmiaklösung (FP 761849/1932) oder von Salmiak-Erdalkalichlorid-Lösungen, Kupfer und Luft (FP 766291/1933, EP 425395/1935) aus oder er setzt Kupferoxychlorid u. U. mit Erdalkalichloriden usw. Kupferbrühen zu (FP 770676/1933, FP 775602 u. Zus. 45336/1934, AP 2079953/1935) oder er überführt zunächst das gewöhnliche Kupferoxychlorid durch mehrstündiges Erhitzen auf 250—350° mit 15—20 Gewichtsproz. Wasser in den kolloiden Zustand (Bigourdan, Bebin, FP 824678/1936). Die Electro-Chem. Processes Ltd. (FP 745436/1932) macht gefälltes Kupferoxychlorid durch Verrühren mit Stabilisatoren (Sulfitablauge, D = 1,35) kolloid oder benutzt wässerige Oxychloridsuspensionen (Can.P 335418/1932). Morselli (FP 754184/1933) setzt Kupfervitriol mit Kochsalz in Lösung bei — 10 bis — 20° um. Serciron (EP 413722, FP 747949/1933) läßt auf Kupfergranalien Salzsäure und wenig Salpetersäure einwirken. Die Burt, Boulton & Haywood Ltd. (EP 410940/1934) fällt Oxychlorid in Gegenwart von Kolloiden wie Sulfitlauge oder Gummiarabikum. De Narbonne (FP 767026/1933) bläst durch Kupferchlorid-Salmiak-Lösung, in der sich Kupfer befindet, Luft. Gernes (AP 1964569/1932) bringt auf Kuprichlorid Kupfer und Salzsäure zur Einwirkung, um Kuprochlorid zu erhalten. Kubelka (FP 784225/1935) setzt Kupferoxyd mit Alkalichlorid und Salpetersäure um und verrührt Kupferoxychlorid mit Wasser, Sulfitlauge oder Melasse (FP 792355/1935). Sander (It.P 317987/1934) geht von Kupfer (Kupfererz), Chlor und Luft aus, während Gallizio (It.P 323366/1934) Oxychlorid und Phosphat, Nitrat usw. vermischt. Kereszty und Wolf (Ung.P 113662/1934) arbeiten Kupferoxyd zunächst mit Chlor und Luft und dann mit Kalk, Soda oder dgl. in Kugelmühlen durch. Die Ciba (Schweiz.P 188316/1936, FP 820558/1937) oxydiert Kupfer in Kupferchloridlösung mit Chloraten. Nach Feytaud und de Lapparent (FP 800632 u. Zus. 48071/1936) empfiehlt sich ein Zusatz von Terpentinöl, Petroleum, Benzol oder dgl. zum fertigen Präparat. Die Soc. Montecatini (It.P 352436/1937) preßt zwecks Fabrikation von Kupferoxychlorid Luft durch Türme, in denen Kupferspäne mit 20proz. Kupferchloridlösung berieselt werden. Die Co. du Phospho-Guano (FP 819860/1936) behandelt Kupferchlorid-Kochsalz mit Schwefeldioxyd und Sauerstoff. Die Schering-Kahlbaum A. G. schmilzt nach DRP 545338/1927 (Schotte, Görnitz) Kupfersulfat mit Chlormagnesium zusammen und empfiehlt im DRP 635288/1932 kalziniertes Kupferoxychlorid als Unkrautgegenmittel. Die Du Pont-Gruppe (EP 425620/1933) reduziert Kupferchloridlösung mit Kupfer (Kochsalz) und erzielt Kuprohalogenide auch aus Kupfer und den Halogenen in organischen Medien (Schweiz.P 194449/1937). Aus Kupfersulfatlösung, Alkalichlorid und Kalkmilch entstehen nach FP 788631/1935 der Co. Alais, Froges et Camargue Kupferoxyd-Kalziumchloride. Curtin (AP 2046937/1933) stellt Oxychlorid aus Kupfer, Kupferchlorid-Salmiaklösung und Salzsäure her. Marsh (AP 2104754/1935, FP 828035/1937) behandelt den aus Kupferchloridlösung und Ammoniak enthaltenen Niederschlag mit Kupfer sowie sauerstoffhaltigen Gasen.

Von den Kupfer-Fluor-Präparaten seien, sowie sie nicht schon erwähnt wurden, genannt: DRP 557054/1931, 558697/1932, 572101/1932 der Chem. Werke vorm. H. & E. Albert (König, Mengele, Bornemann, Silikofluoride und Kupferverbindungen). Die Soc. d'Electroch. etc. d'Ugine (FP 821550/1936) schlägt basische Kupferfluoride vor.

d) Verschiedene Kupferverbindungen. Auf Unkrautmittel aus Kupfernitrat in Ölemulsion, mit Harnstoffzusätzen usw. beziehen sich DRP 548511, 549477/1930, auf Kupferammoniak DRP 552858/1930, auf Wassersterilisierung durch Kupferlösung DRP 545378/1928, auf Kupferverbindungen mit Kalzium-Kaseinat AP 1803870/1927, 1847540/1930, auf Kupferphosphat oder -oxyd und Kalk AP 1954171, 1958102/1932, auf Kupferpulver FP 706276/1930, auf Kupferkarbonat (sulfat)-Kolloidton-Mischungen FP 739614 u. Zus. 41806, 41907/1931, It.P 346167/1936, auf Grünspan und Pariser Grün It.P 271691/1927, Can.P 364976/1936, auf Kupfersilikate EP 442664/1934, auf kolloides Kupferoxyd FP 805727/1936, auf Kupfersalze von Petrolraffinatsäuren FP 811675/1936 und auf Gemische aus kolloidem Phosphat sowie anderen Salzen AP 2103953/1936.

Eisenverbindungen.

Die Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Wolff, DRP 554148/1930) erzeugt ein Hederichvernichtungsmittel durch Aufschluß von Gichtstaub mit überschüssiger Schwefelsäure. Eisenarsenite usw. empfehlen die DRP 555505, 558641/1931 (Stahl-Chemie G. m. b. H., Renkwitz), DRP 557739/1932 (Schering-Kahlbaum A. G., Görnitz, Schotte), DRP 564840/1931 (Profft) und AP 1898189/1928 (White Iron Ores and Products Co., Pflanzenteile mit Arsenerz und Pyrit rösten). Eisenchlorat (Zinnchlorat) dient als Unkrautvernichtungsmittel (I. G., FP 749973, Schweiz.P 166420/1933) und ebenso eine Mischung aus Eisenvitriol und Ammonsulfat (Padberg, DRP 596881/1930) oder von Ferrisulfat mit Aluminiumsulfat (v. Sigmond, AP 1875281/1930). Johnson (AP 2013272/1932) benutzt Emulsionen von Eisenvitriol, Kolloidton und Mineralöl als Spritzmittel. Gramiccia (It.P 285896/1929) läßt auf gepulverte Eisenerze und Eisenarsenite oder Pyrite Dampf einwirken.

Quecksilberverbindungen.

Die im Handel befindlichen neuzeitlichen Präparate sind vielfach organischer Art. Anorganische Quecksilberverbindungen betreffen namentlich Du Pont (AP 1819953/1930, 1915054/1928: HgO auf Bentonit oder sonstigen Füllstoffen), Chem. Fabr. Ludwig Meyer (Wolff, Hessler, DRP 541056/1930: HgO mit Jodat usw., DRP 554738/1931: Hg-Oxyzyanid und borfluorwasserstoffsaure Salze, DRP 554513/1931, 556931/1923: Saatguttrockenbeizen aus Hg-Salzen, Aluminiumkarbid usw. oder Hg-Rhodanid und Kalziumarsenit, DRP 576510/1931: HgO und

Ferrozyanide), O'Kane und Mitarbeiter (AP 1849778/1926: Kupferquecksilberrhodanid), Union Chim. Belge (FP 40728/1930 zu 723754: Hg-Verbindungen mit Silikofluoriden), Pittsburgh Plate Glass Co. (AP 1871200/1927, 1875494/1928: Hg-Karbonate), Schering-Kahlbaum A. G. (Wolff, DRP 613206/1931: Quecksilberchlorid, Talkum und Polysaccharid als Trockenbeize), Aktiebolaget Astra etc. Kemiska Fabr. (Schwed.P 89021/1935, 91287/1936: Quecksilberselenzyanid - Beizen), Soc. Caffaro und Mitarbeiter (It.P 305747/1932: Trockenbeize aus Kupferquecksilberoxychlorid).

Zinkverbindungen.

Neben die von verschiedenen Seiten vorgeschlagenen Zinkarsenverbindungen (AP 1836963/1928, 1924065, 1981044/1932, Can.P 302173/1929) treten Zinkchlorat als Unkrautmittel (Can.P 340246/1933, Chipmann Chem. Co. AP 1924107/1931), Zinkweiß-Schwefelsäure(Borax)-Emulsionen gegen Hausschwamm (Dän.P 41649/1925), Zinkphosphid gegen Nagetiere (FP 750035/1932), basische Zinksulfate als Fungizide (AP 1791430, 1905532/1929, 1943181/1930, 2027656—58/1932), Chlorzink als Saatgutbeize (AP 2083065, EP 470843, 470910/1935) und Natriumzinkat in Kohlenwasserstoffen emulgiert (EP 458024/1935) bzw. sonstige Mittel (FP 811696/1936).

Zyanverbindungen, Rhodanverbindungen

Betreffs des allgemeinen Schrifttums vgl. die einleitenden Bemerkungen. Zahlreiche Beiträge liegen besonders über Blausäure als Vergasungsgift vor, von denen insbesondere folgende genannt seien: Deutsche Gesellschaft für Schädlingsbekämpfung (Lingler, Gassner, Peters, AP 1820394, 1949466/1929, Dän.P 48509/1931, Aust.P 13023/1933, FP 786985, 787776/1935), Scheideanstalt (Peters, Lehrecke, Rasch, DRP 498845, 530441, 539604/1929, Can.P 286624, AP 1886487/1927), American Cyanamid Co. (Buchanan, Cooper, Romieux, Kilbourne, Gray, Migrdichan, Howard, AP 1979593/1926, 1856657/1928, 1889950/1930, 1900717/1925, 1914892/1930, 1927517/1929, 1967290/1924, 1967304/1929, 1998092/1930, Can.P 251951, 281792/1925, DRP 575293/1931, Aust.P 22581/1935), Chem. Fabr. Dr. Hugo Stoltzenberg (DRP 539255/1928), Dynamit Nobel (Naoúm Bethmann, DRP 545875/1931), Soc. Anon. Nifo (FP 741889/1932), ICI (EP 395761/1932), Casaburi (Belg.P 367724/1930, It.P 276892/1929), Associat. Funigators Ltd. und Mitarbeiter (EP 407792/1932), Safety Funigant Co. (AP 1818136/1928), Hubbell (AP 1912141/1931), Du Pont-Gruppe und Mitarbeiter (AP 1996065, 2004332/1932, 2015406/1935, EP 429257/1933), Malzac (FP 769053/1933, 800280/1935), Kwizda (OP 143664/1934), Ciba (Schweiz.P 175582/1934), Canadian Industries Ltd. (Can.P 350567/1934), W-B Chemical Co. (AP 2087368/1934). Die vorstehend aufgezählten Patente betreffen vor allem Herstellung wie Verwendung von Blausäure, Zyankalzium usw. für sich oder in Verbindung mit anderen Mitteln, Aufsaugen von Blausäure in geeignetem Gut, Vorwarner (Bromzyan usw.) sowie Nachwarner (Chlorpikrin usw.) und viskose Lösungen von Blausäure. Kalzium- und Magnesiumzyanid gewinnt die I. G. (Schumann, Fick, Oberreit, Can.P 287709/1928) aus Blausäure, Ammoniak und Erdalkaliverbindungen in aliphatischen Alkoholen. Kupferzyanid ist ein wirksames Unkrautmittel, Raupenfraßgift usw. (I. G., EP 323802, OeP 130642/1929, Offord, von Atta, AP 1913141/1929; Du Pont, EP 457828/1935, AP 2101704/1934). Limongi (FP 762172/1933, 815198/1936) setzt Spritzmitteln für Weinstöcke Zyankali zu. Nach FP 821090/1937 der Bayer. Stickstoffwerke A. G. ist Kalkstickstoff Bekämpfungsmittel des Kartoffelkäfers, die I. G. (FP 718597/1931) empfiehlt ihn mit Thomasmehl gegen Getreiderost. Malzac (FP 750708/1932) benutzt in Glyzerin gelöste Blausäure als Insektizid. Rhodanammonium ist Unkrautmittel (Koppers Co., AP 1997758/1931) und dient auch als Zusatz zu Schädlingsmitteln (Weidner, Schweiz.P 174465, Can.P 348096, FP 646640/1935, gemeinsam mit Persulfat).

Chlorate, Perchlorate, Hypochlorite.

Ihre Benutzung als Unkrautvernichtungsmittel ist allbekannt. Die Mehrzahl der neueren Patentvorschläge erstreckt sich vornehmlich auf Herstellung besonders wirksamer Gemische unter Zusatz von Chlorkalzium, Kaliumbichromat, Azetaten, Kalisalzrückständen, Eisenvitriol, Aluminiumsalzen, Tragant, Ätzkalk usw. sowie auf Dosierung: Sears, Jones (Can.P 287947/1928), Chipman Chem. Co. (FP 659947, 660265, DRP 553612, 558951/1928, AP 2094366/1935, EP 477586/1936), Pouyaud (FP 721539/1931), Co. Alais, Froges et Camargue (FP 753684 und Zusatz 42937/1933), Dow Chem. Co. (AP 1854405/1930), Mathieson Alkali Works (AP 1930781/1931), Platard (FP 765571 1933), Zimmerli (Schweiz.P 167723 1933; Zusatz von Natriumchlorat und Eisenvitriol zum Mörtel für Uferwände usw.), Soc. Caffaro (It.P 289202/1930), Union Chim. Belge (FP 803664/1935, Aluminium-Chlorat), Young (EP 468750/1936). In Schädlingsmitteln finden besonders Hypochlorite Verwendung (Henkel & Co., FP 775314/1934; Mathieson Alkali Works, AP 2071091/1936; Clorox Chem. Co., FP 809135, It.P 341852/1936).

Fluorverbindungen (soweit nicht schon berücksichtigt bzw. noch zu erwähnen).

Carter (AP 1842443, 1863266, 1863519/1929) setzt sich für Gemische aus Aluminiumsulfat, Ätzkali und Kieselfluorwasserstoff- oder Flußsäure ein. Kieselfluornatrium, Fluornatrium, Borax usw. bilden nach Mauler (FP 717369/1931) Bestandteile von Rattengift. Goss (AP 1901960/1931) arbeitet mit Fluornatrium, Natriumaluminiumsilikofluoridusw. unter Druck, die Soc. Nouvelle Montagne (Belg.P 391940/1932) geht von Kieselfluornatrium und Soda aus, Culmann (FP 791727/1935) wendet Fluorsilikate der Alkalien, Erdalkalien, des Al oder Mg gemeinsam mit sauren Alkalifluoriden an, Oresunds Chem. Fabriker (Ung.P 115714/1935) benutzen feuchtes Kryolithmehl und Schwefel, Cady (AP 2076364/1936) schlägt Stickstofftrioxyfluorid vor und die Gen. Chem. Co. (AP 2095464/1932) läßt Fluornatrium in 10proz. Seifenlösung eintrocknen.

Borverbindungen (soweit nicht schon berücksichtigt bzw. noch zu erwähnen).

Borsäurepulver bzw. Borax findet nicht allein an sich als Mittel gegen Kakerlaken oder dgl. Verwendung (FP 714413/1930, Belg.P 367972/1930), sondern ist auch Bestandteil einer Reihe von Schädlingsgemischen oder Fällprodukten gemeinsam mit Kupfer-

salzen, Arsensäure, Bariumsalzen usw. (Aust.P 17187/1934, 104215/1937, It.P 315567/1933, FP 790196/1935, NP 57879 1936, Tschech.P 59034 1936, Belg.P 422366/1937, DRP, Zweigstelle Österreich, 154145/1936). Nach FP 764503/1933 soll Kork gegen Pilzbefall (= Korkgeschmack) durch ein Gemisch aus Talkum, Kaolin, Bauxit, Paraffin, Tripel, Baryt, Borax und Farbstoff geschützt werden.

Sonstige Metall- und Mettalloid-Verbindungen.

Beim Barium stehen Bariumarseniat u. dgl. (DRP 545741/1930, Can.P 306157/1929) sowie Bariumsilikofluorid (AP 1931367/1932, 2058664/1934, FP 758010, Aust.P 10793/1933, 19452/1934, EP 404287 1932) neben einigen anderen Bariumsalzen (FP 629710, Can.P 29391/31928, It.P 276198/1929) im Brennpunkt des Interesses. Beim Kalzium finden wir Ätzkalk (EP 382988/1931, DRP 597220/1932), Karbid (FP 726520 u. Zus. 41361/1931), Kalziumnitrit (FP 751842/1932) und Kalziumkarbonat (FP 796093/1934) meist in Verbindung mit sonstigen Mitteln besonders zum Vertilgen von Unkraut. Die Hercules Glue Co. (AP 2018680/1930, 2092460/1928) erzielt Emulgier- und Dispergiermittel aus Sojabohnenöl, Kasein, Harzen (Dextrin), Schutzkolloiden, Alkali und gelöschtem Kalk. Alaun betrifft das ÖP 141167/1934; Aluminiumhydrat als Schädlingsmittel beschreiben FP 620941, DRP 568916/1926. Beim Magnesium treffen wir wiederum auf das Arsenit usw. (FP 791879/1935, It.P 326948/1934, Russ.P 50612/1936). Nach It.P 327835—36/1934 der Soc. Anon. Prod. Agricoli besteht ein Insektizid aus einer Emulsion von Magnesiumperoxyd mit Ammoniumrizinoleat. Kaliumbichromat empfehlen EP 364503, FP 718260/1931; Chromisalze in Verbindung mit Kupfersalzen usw. sind zur Vertilgung von Hederich geeignet (DRP 552824/1927, I. G., Steindorff, Staudemann). Die Schering-Kahlbaum A. G. (Schoeller, Schotte, Görnitz, DRP 547395/1929) setzt Manganosalze mit Alkaliarseniat um, Hiltner (DRP 637991/1924) benutzt Mangannitrat und -sulfat in Beizmitteln. Kaliumpermanganat, dem wir oben bereits an verschiedenen Stellen begegnet sind, findet nach Moore, Halford (EP 420379/1933) gegen Schnecken, nach Malzac (FP 803341/1935) mit Zyannatrium und nach Boele (AP 2085210/1936) mit Lysol usw. (gegen Rindenkrankheit der Zitronenbäume) Anwendung. Nickelsalze dienen zusammen mit Arsenik, Arsensäure oder ihren Salzen als Saatgutbeizen (Chem. Fabr. Ludwig Meyer, DRP 494305, 554350, 571928/1930); auch Molz (DRP 564166/1931) empfiehlt Nickelarsenit oder -arseniat, die Schering-Kahlbaum A. G. (DRP 623468/1932) dagegen Nickelammonsulfat. Gegen die Streifenkrankheit der Gerste, das Fusarium des Roggens u. dgl. sind Cadmiumverbindungen wirksam (Chem. Fabr. Marktredwitz A. G., Tropitzsch, DRP 580504/1927). Zinnpulver bildet einen Bestandteil gewisser Unkrautmittel (Can.P 300079/1929). Kalziumphosphid (10—60proz.) dient zum Abtöten von Wanzen, Kornkäfern, Mehlmotten usw. (FP 706692, DRP 551974/1930, 556912/1931), Phosphor selbst zum Anfertigen von Giftmehl (Aust.P 6488, EP 394879/1932) und Aluminiumphosphid (-Sulfid) zu ähnlichen Zwecken (FP 795659/1935, ÖP 148999/1936). Phosphorsäure bewährt sich nach Schweiz.P 164466/1932 und FP 763508/1933 als Unkrautmittel. Arsenik für sich, auf Kohle, in Soda oder Natronlauge soll als Insektizid gute Dienste leisten (Aust.P 24712/1930, AP 1807078/1926, EP 438022, 438721/1934, FP 777877/1934), arsensäuregetränkte Hornspäne sollen gegen Reblaus benutzt werden (It.P 270244/1928). Kombinationen aus verschiedenen Schwermetallarseniaten usw. betreffen FP 742960/1932, 776138/1934, EP 396365/1931, Ung.P 107115/1932. Ammoniak wird entweder in Ölen emulgiert (FP 747562/1932, It.P 300262/1931, 308386/1932) oder es dient gemeinsam mit den Tetrachloriden von Silizium, Zinn oder Titan einer- und Nikotin, Pyridin, Nitrophenol usw. anderseits zum Schädlingsvernebeln (Fahlberg-List A. G., Memminger, DRP 628384/1930); die I. G. (FP 746222/1932) vernebelt Ammonsalze für sich. Aus 20 Proz. Salmiak und wasserlöslichen Schwermetallsalzen gewinnt die I. G. (FP 761599/1933) Unkrautbekämpfungsmittel; über den Schutz durch Ammonkarbonatdämpfe verbreitet sich das Jugosl.P 10722/1933). Molz (DRP 583605/1931 schlägt 37proz. Salzsäure als Saatgutbeize vor (DRP 583605/1931). Jodverbindungen liefern nach AP 1964518/1931 wirksame Schädlingsmittel. Gegen Kartoffelkäfer werden staubfeinste Kieselsäuremineralien empfohlen (FP 785481, It.P 331348/1934), während sich EP 491090/1937 und FP 785481/1935 auf feinstgemahlene Kieselsäure als solche beziehen (vgl. a. Can.P 327097/1931). Das AP 1989981/1933 benutzt Tellurverbindungen gegen Ameisen und das AP 2105459/1936 allgemein Titaneisenarsenverbindungen, während das Aust.P 23208/1929 Antimonsalze vorschlägt. Die Benutzung von Wasserstoffsuperoxyd und echten Perverbindungen bildet den Gegenstand einiger Patente der Österr. Chem. Werke (DRP 576815/1931, ÖP 137327/1932, FP 764212, EP 413907/1933).

Außer einigen Vorschlägen, die sich, mehr physikalischer Art, auf Trägerstoffe, auf Vergasungsmethoden, auf Anwendung von Druck, Tieftemperaturen, Infrarotstrahlen usw. beziehen, behandeln schließlich weitere Patente Schwermetallverbindungen im allgemeinen (DRP 478446, Dän.P 42360/1928, DRP 579598/1931), Soda-Stärke-Gemische (FP 768631/1933), Ätznatron (AP 2080378/1935, It.P 342245/1936), Schwefelkalk-Karbolineum (Schweiz.P 189817/1934), Ruß (AP 1964283/1930), Asche (Can.P 328972/1932, Russ.P 45131/1934) und Heißwasser (DRP 631759/1932).

Verantwortlicher Schriftleiter: Prof. Dr. Wo. Ostwald in Leipzig.
Für die Anzeigen verantwortlich: Rudolf Jänig, Dresden-Bl.
Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig. Buchdruckerei Albert Hille, Dresden-N. — DA 1200 I.Vj. — Pl. 4.

Mitteilungen
der
KOLLOID-GESELLSCHAFT (E.V.)

Sitz der Kolloid-Gesellschaft, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Anschrift für Anmeldungen und Vereinssachen: Dozent Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Anschrift für Zahlung von Mitgliedsbeiträgen:
Kolloid-Gesellschaft, Dresden-Bl., Residenzstraße 32
Postscheckkonto Dresden 34760

April 1939

1. Vorsitzender: Prof. Dr. Wo. Ostwald, Leipzig C 1, Linnéstraße 2
Stellv. Vorsitzende: Prof. Dr. A. Lottermoser, Dresden A 24, Altenzeller Straße 31
Prof. Dr. H. Siedentopf, Jena, Kaiser-Wilhelm-Straße 7
Schatzmeister: Dr.-Ing. e. h. Th. Steinkopff, Dresden-Bl., Residenzstr. 32
Schriftführer: Dozent Dr. H. Erbring, Leipzig C 1, Linnéstraße 2

Mitglied der Kolloid-Gesellschaft kann jede für Kolloidwissenschaft interessierte Person oder Firma werden, gegen deren Wahl nach zweimonatiger Veröffentlichung in der Kolloid-Zeitschrift kein Einspruch erhoben wird.

Um Mitglied zu werden teilt man dem Schriftführer der Kolloid-Gesellschaft, Herrn Doz. Dr. Hans Erbring, Leipzig C 1, Linnéstr. 2, diese Absicht unter Nennung zweier befürwortender Mitglieder der Gesellschaft mit. Sind solche Mitglieder nicht bekannt, so setze man sich unter näherer Personenangabe ebenfalls mit dem Schriftführer in Verbindung, der weiteres veranlassen wird.

Die Mitgliedsbeiträge betragen für physische Personen 3 RM (für immatrikulierte Studenten und akademische Assistenten 1,50 RM), für juristische Personen (Firmen und Institute) 10 RM.

Zweck der Kolloid-Gesellschaft ist die Pflege der reinen und angewandten Kolloidwissenschaft und ihrer Nachbargebiete, sowie die Pflege und Förderung der persönlichen Beziehungen zwischen ihren Vertretern.

Neu-Aufnahmen

Gemäß § 3 der Satzungen erfolgt die Aufnahme neuer Mitglieder auf Antrag und Befürwortung zweier Mitglieder der Gesellschaft. Erfolgt innerhalb zweier Monate nach der Veröffentlichung kein Einspruch, so gilt die Aufnahme als vollzogen.

Demnach gelten die in der Februar-Nummer der „Kolloid-Zeitschrift" vorgeschlagenen Personen als aufgenommen.

Neu-Anmeldungen

Durch Wo. Ostwald und H. Erbring:

Kapsenberg, Prof. Dr., Groningen, Broerstraat 9, Rijksuniversiteit, Bakteriologisch-Hygienisches Laboratorium.

Beischer, Dr. habil. Dietrich, Berlin-Dahlem, Faradayweg 4—6. Kaiser-Wilhelm-Institut für phys. Chemie.

Durch E. Manegold und H. Erbring:

Harms, Dr. Jürenus, Berlin W 8, Leipziger Str. 114, Dtsch. Zellwoll-Ring, e. V.

Tagesnachrichten

Basel. Prof. Dr. A. L. Bernoulli, Ordinarius für Physikalische Chemie und Direktor des Physikalisch-chemischen Instituts der Universität Basel, ist im Alter von 60 Jahren gestorben.

Berlin. Dr. P. Günther, n. b. a. o. Prof., Berlin, wurde unter Ernennung zum persönlichen o. Prof. in der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Universität Berlin der Lehrstuhl für Physikalische Chemie übertragen.

Dr. E. Stenger, Prof. für angewandte Photochemie an der Technischen Hochschule Berlin, wurde von der Photographischen Gesellschaft in Wien die Goldene Medaille der Gesellschaft für 1938 verliehen.

Prof. Dr. A. Stock erhielt vom Verein Schwedischer Chemiker die Norblad-Ekstrand-Denkmünze.

Fortsetzung umstehend.

Die Mitglieder der Kolloid-Gesellschaft erhalten die Kolloid-Zeitschrift zum Vorzugspreis mit 20 % Ermäßigung

Die für Juni geplante gemeinschaftliche Tagung der deutschen und britischen Kolloidchemiker ist auf einen späteren Zeitpunkt verschoben worden, der noch bekanntgegeben wird.

Der Vorstand der Kolloid-Gesellschaft.

Darmstadt. Dr. G. Jayme, Direktor des Instituts für Zellulosechemie und Leiter der Holzforschungsstelle dieses Instituts, Darmstadt, der kürzlich zum persönlichen o. Prof. ernannt worden war, wurde nunmehr in der Abteilung für Chemie der T. H. eine o. Professur übertragen.

Dresden. Dr. Ing. habil. F. Fehér wurde unter Zuweisung in die Chem. Abteilung der T. H. die Dozentur für Anorgan. und Analyt. Chemie erteilt.

Dozent Dr. K. Schwabe wurde beauftragt, an der Technischen Hochschule spezielle Gebiete der physikalischen und Elektrochemie sowie der Zellstoffchemie in Vorlesungen und Übungen zu vertreten.

Düsseldorf. Dr. phil. habil. E. Werle wurde die Dozentur für Physiologische Chemie an der Medizin. Akademie Düsseldorf erteilt.

Freiberg i. Sa. Dr.-Ing. Franz Kögler, o. Prof. an der Bergakademie Freiberg i. Sa., verstarb im Alter von 57 Jahren. Er gliederte dem von ihm geleiteten Erdbaulaboratorium 1937 eine besondere Abteilung für Baugrundchemie an.

Freiburg i. Br. Dr. med. habil. Walter Eichler wurde die Dozentur für Physiologie und Dr. med. habil. Dr. phil. Hans Müller die Dozentur für Physiologische Chemie in der Medizinischen Fakultät der Universität verliehen.

Hamburg. Dem Dozenten für klinische Pharmakologie und Therapie Dr. med. Hans Hermann Bennhold wurde die Dienstbezeichnung nicht beamteter a. o. Prof. verliehen.

Hamburg. Prof. Dr. Koch, Direktor des Physik. Staatsinstituts und Ordinarius für Physik an der Universität, vollendete das 60. Lebensjahr.

Kopenhagen. Prof. Dr. N. Bjerrum beging am 11. März 1939 den 60. Geburtstag.

Lüttich. Prof. Dr. A. Szent-Györgyi erhielt von der Deutschen Chemischen Gesellschaft die Hofmann-Plakette.

Stuttgart. Dr. E. Sauer, Prof. für chemische Technologie und Kolloidchemie, wurde beauftragt, in der Abteilung für Bauingenieurwesen der Technischen Hochschule Stuttgart die Bauchemie zu vertreten.

Tübingen. Hofrat Prof. Dr. W. Schlenk, Ordinarius für Chemie an der Universität Tübingen, vollendete am 22. März 1939 sein 60. Lebensjahr.

Wien. Dem n. b. a. o. Prof. Dr. Rößler wurde unter Ernennung zum o. Professor in der Medizin. Fakultät der Universität Wien der Lehrstuhl für Pharmakologie übertragen. Prof. Rößler hatte sich 1931 in Wien habilitiert.

Wuppertal-Elberfeld. Prof. Dr. G. Domagk, Leiter der Abteilung für experimentelle Pathologie und Bakteriologie der I. G. Farbenindustrie A. G., Wuppertal-Elberfeld, wurde von der Universität Edinburgh der Cameron-Preis 1939 als Anerkennung für wertvolle Erfindungen auf dem Gebiet der praktischen Therapie verliehen.

Würzburg. Dem a. o. Prof. Dr. F. Gottwalt Fischer wurde unter Ernennung zum o. Prof. in der Naturwissenschaftlichen Fakultät der Lehrstuhl für Chemie übertragen.

Apparate und Geräte für alle Zweige der Physiko-Chemie

Spezialität: Viskosimeter nach Ostwald und Flüssigkeits-Thermostate

Fritz Köhler, Universitätsmechaniker a. D., **Leipzig S 3**

Feinmechanische Geräte und Instrumente in Sonderanfertigung und nach meinen Katalogen „Forscher- und historische Bildnisse", Fritz Köhler Verlag, III. Auflage 1928/29—38

Höchste internationale Auszeichnungen! **Seit 40 Jahren Köhler-Präzision!**

Elastizität, Plastizität und Struktur der Materie

Von Dr. **R. Houwink**

Kunststoffabteilung, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Kapitel über **Die Plastizität der Kristalle**

von Dr. **W. G. Burgers**

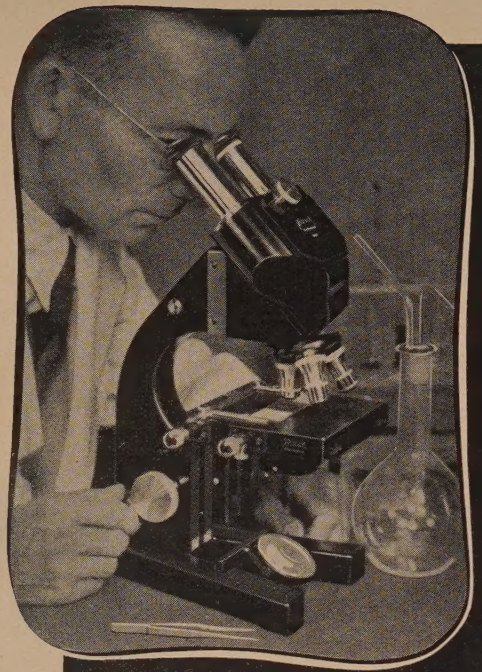
Natuurkundig Laboratorium, N. V. Philips Gloeilampenfabrieken Eindhoven, Holland

Mit einem Geleitwort von Präsident Dr. Ing., Dr. Ing. e. h. **E. Seidl**

Präsident des Staatlichen Materialprüfungsamts Berlin-Dahlem

XVI, 367 Seiten, mit 230 Abbildungen. Preis RM 33.—, in Leinen geb. RM 35.—

Verlag von Theodor Steinkopff, Dresden und Leipzig



Ein vollendetes Mikroskop

soll nicht nur formschön, sondern auch recht bequem in der Benutzung sein. Die glatte Linienführung am

Busch-Forschungs-Mikroskop "R"

mit seinen Konstruktionseigenheiten beweist, daß die Erfüllung dieses Wunsches Tatsache geworden ist • Der Tubuseinblick liegt in Augenhöhe • Neben dem binokularen Schrägtubus sind ein monokularer, ein Geradtubus oder ein Spezialdoppeltubus lieferbar • Antriebknöpfe für Grob- und Feinbewegung liegen unterhalb des Objekttisches, damit die Hände in ruhender Haltung auf dem Tisch liegen können • Die Feineinstellung ist unübertroffen. Sie können 0,001 mm direkt ablesen • Da schmutzfangende Teile fehlen, läßt sich das Busch-Forschungs-Mikroskop „R" mit wenig Arbeit stets peinlich sauber halten.

Busch

4230

EMIL BUSCH AG • OPTISCHE INDUSTRIE • RATHENOW

Lichtelektrisches Kolorimeter

Preis RM 350.–

Neues Universalmodell II. Mit Meßtrommel für die Kompensationsmethode. Gleichzeitig geeignet für die Ausschlags- und Vergleichsmethode.

Reflektoreinsatz für feste u. pulverförm. Körper.

Reagensglaseinsatz für Serienmessungen.

Zusatzgerät für Spektrallampen.

Monochromatische Filter.

Ausführliche Broschüre steht zur Verfügung

Weitere Druckschriften: Photoelemente, Glanzmesser, Reflexionsmesser, Spaltokular, Beleuchtungsmesser, Multiflex-Galvanometer, Photoelektrische Schaltgeräte für automatische Regelung chem. Vorgänge.

DR. B. LANGE

DR-B-LANGE BERLIN-DAHLEM

SPEZIALFABRIK LICHTELEKTRISCHER ZELLEN UND APPARATE

Berlin-Zehlendorf, Hermannstr. 14–18

Fernruf: 85 08 88

Soeben erschien:

Molekülspektren und Molekülstruktur

1. Zweiatomige Moleküle

Von Dr. **Gerhard Herzberg,** Professor für Physik an der Universität von Saskatchewan (Kanada). XVI, 404 S., mit 169 Abb. *(Wissenschaftl. Forschungsber. Bd. 50)* RM 28.—, in Leinen geb. RM 30.—.

Inhalt (Hauptkapitel):

Einleitung. I. Übersicht über die Grundlagen der Atomtheorie: a) Bohr'sche Theorie. b) Wellenmechanik (Quantenmechanik). c) Atome mit mehreren Elektronen, Vektormodell. – II. Beobachtete Molekülspektren und ihre Darstellung durch empirische Formeln: a) Spektren im sichtbaren und ultravioletten Gebiet. b) Spektren im ultraroten Gebiet. c) Raman-Spektren. — III. Rotation und Schwingung zweiatomiger Moleküle, Deutung der Ultrarot- und Raman-Spektren: a) Deutung der Hauptzüge der Ultrarot- und Raman-Spektren durch die Modelle des starren Rotators und harmonischen Oszillators. b) Deutung feinerer Einzelheiten der Ultrarot- und Raman-Spektren. — IV. Allgemeines über Elektronenzustände und Elektronenübergänge: a) Elektronenenergie und Gesamtenergie. b) Schwingungsstruktur der Elektronenübergänge. c) Rotationsstruktur der Elektronenbanden. d) Intensitäten in Elektronenbanden. — V. Feinere Einzelheiten über Elektronenzustände und Elektronenübergänge: a) Klassifikation der Elektronenzustände, Multiplettstruktur. b) Kopplung von Rotation und Elektronenbewegung. c) Arten von Elektronenübergängen. d) Störungen. e) Zeeman-Effekt. — VI. Aufbauprinzipe, Elektronenkonfigurationen und Valenz: a) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus den Termen der getrennten Atome. b) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus den Termen des vereinigten Atoms. c) Bestimmung der Termmannigfaltigkeit aus der Elektronenkonfiguration. d) Stabilität und Zuordnung der Molekülterme, Valenz. — VII. Kontinuierliche und diffuse Molekülspektren; Dissoziation und Prädissoziation: a) Kontinuierliche Spektren und Bandenkonvergenzen, Dissoziation von Molekülen. b) Diffuse Molekülspektren, Prädissoziation und Verwandtes. c) Bestimmung von Dissoziationswärmen. — VIII. Beispiele, Ergebnisse, Anwendungen: a) Termschemata, Molekülkonstanten. b) Anwendungen in anderen Gebieten der Physik. c) Anwendungen in der Chemie. d) Anwendungen in der Astrophysik. — Literaturverzeichnis. Autorenregister. Sachregister.

VERLAG VON THEODOR STEINKOPFF, DRESDEN UND LEIPZIG

H. A. FREYE K. G. / BRAUNSCHWEIG

30 Jahre Erfahrungen

im Projektieren und Einrichten kompletter Laboratorien

Prompte Lieferungsweise durch großes Lager allgemeinen Laboratoriumsbedarfs

Spezialbau jetztzeitiger Laboratoriumsapparate

PH-Apparate für jeden Anwendungszweck

Apparate für die praktische angewandte elektrometrische Titration

Apparate nach der Halbmikro-Methode für die CH-Bestimmung nach Ter Meulen, Apparate für die volumetrische Kohlenstoff-Schnellbestimmung in Eisen und Stahl, spezielle Laboratoriumseinrichtungen für die Zuckerindustrie, Laboratoriumsschnellwaagen

Komplette Laboratoriumseinrichtungen für alle wissenschaftlichen und technischen Gebiete

Wasserdichte Dächer

Wände und Mauern erhalten Sie unter Garantie durch die kalt streichbare gummiartige Dachschutz- und Isoliermasse „Paratect". Kein Ablaufen! Kein Reißen! Lieferbar in Schwarz, Rot und Grün. Prospekt 18 kostenlos.

Alleinherstellerin: „Paratect", Borsdorf / Leipzig.

Rost-Schutz

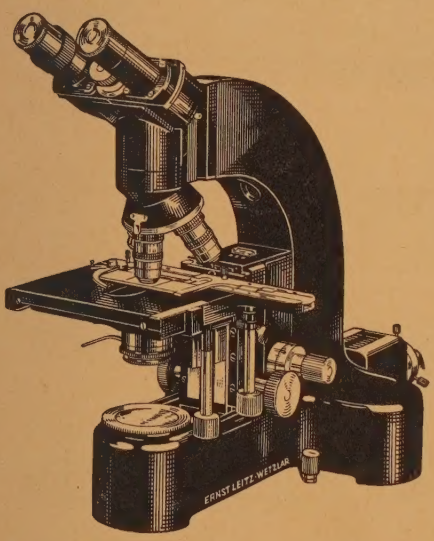
Rosten wird verhindert durch den metallischen Rostschutzanstrich „Paratect-Silber-Metall", spritz- u. streichfertig, äußerst ergiebig. 1 kg = ca. 15 qm. Bester Schutz für Eisen, Blech, auch für Holz und Beton. Prospekt 18 R kostenlos.

A.) Geschäfts- und Kredit-**AUSKUNFTE** innerh. Deutschl. direkt v. Platz RM 0.80 bzw. RM 1.— u. Freiumschlag! (Mit Abweichungen lt. Geschäftsbeding.) — Zur weit. Einführg. erhalten Nicht-Abonnent. nur geg. Einsendg. dies. Scheines ein Verzeichn. d. Auskunftserteiler u. 10 Anfragezettel auf 1 Monat z. Probe. Gesch.-Bed.: grat. u. franko!

B.) **SPEZIALAUSKUNFTE** bei Beteiligungen usw. Nach vorheriger Vereinbarung der Gebühren mit der Zentrale.

C.) **EINZUG** von **FORDERUNGEN!**

„HANDELS-RAT" R. Sommer & Co., Auskunfts- und Inkassobüro Postanschrift: Leipzig S. 36. (Als Inkassobüro zugelassen!)



Fordern Sie unsere Druckschrift Nr. 2752

Leitz

ORTHOLUX

Das Forschungs-Mikroskop modernster Bauart für Untersuchungen im Durch- und Auflicht

Eingebaute Lichtquelle

Neuartiger Beleuchtungsapparat mit Zweiblenden-Kondensor

Das Mikroskop ist ausbaufähig für alle in der Mikroskopie gebräuchlichen Untersuchungsarten

ERNST LEITZ, WETZLAR

Das **Triodometer** das **Universalgerät** mit **Netzanschluß**
für **Potentiometrie Konduktometrie DK-Analyse**

Auch alle anderen Apparate für die Kolloidforschung und allgemeine Laboratoriumsaufgaben. **Entwicklungsarbeiten**

Vereinigte Laborbedarfs- u. Glaslieferungs-G. m. b. H. Berlin SO 36

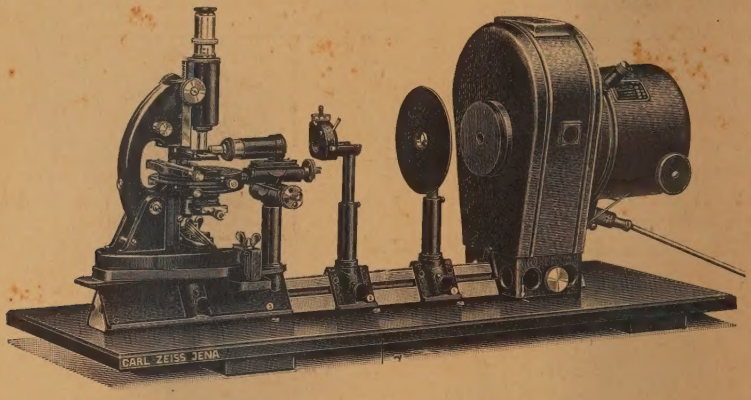
Diesem Heft liegen drei Prospekte bei: Dr. Steeg & Reuter, Bad Homburg v. d. H., über „Schwingungsbehandlung durch Ultraschallwellen". — Verlagsbuchhandlung Theodor Steinkopff, Dresden-Bl.: Brukner und Dörfeldt, Fortschritte in der Zuckerindustrie (Rübe und Rohr); Herzberg, Molekülspektren und Molekülstruktur, 1. Zweiatomige Moleküle.

Filed in Stacks

ZEISS

Ultramikroskope für Kolloide

nach Siedentopf und Zsigmondy



Spaltultramikroskope

für feste und flüssige Kolloide, Rauch und Nebel

Kardioidultramikroskop

Mikroskope für alle Zwecke

Lumineszenzmikroskope
Mikrospektralapparate
Polarisationsmikroskope

Mikrometerokulare
Dunkelfeldkondensoren
Zählapparate / Lupen

Druckschriften kostenfrei bei Angabe des interessierenden Apparates

CARL ZEISS JENA

CARL ZEISS • JENA

BERLIN · HAMBURG · KÖLN · WIEN